はじめに

みなさん，こんにちは。

大学入試で得点を取るためには，まず，すべてのテーマをしっかりと理解しながら学び，その後受験する大学の傾向に合わせて対策することが必要になります。

本講座では東京大学の過去問を利用して，東京大学の傾向を学んでいきます。

東京大学を目指している人は，すでに見たことある問題だと思いますが，それらを通じて東京大学の傾向と対策をしっかり確認していきましょう。

坂田　薫

目　次

第１講　　理論化学＋無機化学①……………………………………………… p.4

第２講　　理論化学＋無機化学②……………………………………………… p.8

第３講　　理論化学＋無機化学③………………………………………………p.12

第４講　　理論化学＋無機化学④………………………………………………p.18

第５講　　理論化学＋無機化学⑤………………………………………………p.26

第６講　　理論化学＋無機化学⑥………………………………………………p.32

第７講　　有機化学＋高分子化合物①　………………………………………p.36

第８講　　有機化学＋高分子化合物②　………………………………………p.42

第９講　　有機化学＋高分子化合物③　………………………………………p.48

第10講　　有機化学＋高分子化合物④　………………………………………p.54

※本テキストは，一部問題において東京大学の入試問題を改変して使用しております。
詳細はテキストをご確認ください。

第１講　理論化学＋無機化学①

1　次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。

Ⅰ　次の文章を読み，問ア～オに答えよ。

廃棄されたスマートフォンや液晶テレビなどの機器から，金属を回収し再資源化する技術の開発が進められている。その一つとして，廃棄された機器を酸で処理して沈殿操作を行うことで，金属を分離・回収する方法がある。

Zn^{2+}，Cu^{2+}，Pb^{2+}，Fe^{3+}，Ag^{+}，Ba^{2+}，Al^{3+}，Li^{+}を含む金属イオンの混合水溶液から，それぞれのイオンを分離するため，以下の実験１から４を連続して行った。この溶液に最初から含まれている陰イオンの影響は考えなくてよい。

実験１：この溶液に希塩酸を加えたところ，白色の沈殿を生じたため，ろ過を行い沈殿とろ液(a)に分離した。このろ紙上の沈殿に熱湯を十分に注いだところ，沈殿の一部が溶解した。その溶解液にクロム酸カリウムを加えたところ，黄色の沈殿を生じた。

実験２：ろ液(a)に H_2S を通じる操作を行ったところ，CuS の黒色の沈殿を生じた。これをろ過して得られたろ液に対して 操作ａ，操作ｂ，操作ｃ を連続して行ったところ，操作ｃ によって二種類の金属水酸化物の沈殿を生じたため，ろ過を行い沈殿とろ液(b)に分離した。

実験３：ろ液(b)に H_2S を再度通じたところ，ZnS の白色の沈殿を生じたため，ろ過を行い沈殿とろ液(c)に分離した。

実験４：ろ液(c)に希硫酸を加えたところ，白色の沈殿を生じた。最終的に溶液に残った金属イオンは一種類のみであった。

〔問〕

ア　実験１における波線部のろ紙上に残った沈殿は，試薬，熱，電気を使うことなく，①ある方法によって金属単体へと還元できる。その金属元素の硝酸塩を試験管内で水に溶かしてアンモニア水を加えたところ褐色の沈殿を生じたが，さらに加えると沈殿が消失した。ここに，②ある脂肪酸を加え加熱したところ，試験管の内面に金属が析出した。

(1)　下線部①の方法を答えよ。

(2)　下線部②に関して，この反応で金属を析出させることができる脂肪酸のうち，最小の分子量をもつ物質を答えよ。

イ　実験２において，Ｔさんは誤って［操作ａ］～［操作ｃ］の代わりに，以下の操作を連続して行ってしまった。

［操作ｘ］　炭酸ナトリウム水溶液を十分に加える。

［操作ｙ］　煮沸する。

［操作ｚ］　希硫酸を十分に加える。

［操作ｚ］の後で最終的に得られた沈殿に含まれる金属元素が，［操作ｘ］と［操作ｚ］において起こす反応の反応式をそれぞれ示せ。

ウ　実験２における，本来の操作方法である［操作ａ］，［操作ｂ］，［操作ｃ］をそれぞれ答えよ。

エ　実験４で得られた上澄み液を，白金線に付けてバーナー炎中に入れたところ，炎色反応を示した。その炎色と，それを示した元素を答えよ。

オ　一般に，Cu^{2+}とZn^{2+}が溶けた溶液の水素イオン濃度$[H^+]$を調整し，H_2Sを通じるとCuSのみを沈殿させることができる。以下に示す実験条件および値を用いて，このときの$[H^+]$の下限を有効数字２桁で答えよ。また，答えに至る過程も記せ。ただし，$[H_2S]$は常に一定とする。

$[H_2S]=1.0\times10^{-1}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$，$[Cu^{2+}]=5.0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$，

$[Zn^{2+}]=1.0\times10^{-1}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$

CuSの溶解度積　$K_{sp(CuS)}=6.5\times10^{-30}\,\mathrm{mol^2\cdot L^{-2}}$

ZnSの溶解度積　$K_{sp(ZnS)}=3.0\times10^{-18}\,\mathrm{mol^2\cdot L^{-2}}$

H_2Sの電離定数　$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$　$K_1=8.0\times10^{-8}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$

$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$　$K_2=1.5\times10^{-14}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$

Ⅱ　次の文章を読み，問カ～コに答えよ。

大気の約８割を占める窒素は自然界で雷，火山の噴火や森林火災で酸化され，③NO, NO_2, N_2O_4 などの窒素酸化物を生成する。④NO_2 は大気中の水分と反応して硝酸を生成し，酸性雨の要因となる。硝酸は強い酸化作用を示し，水素よりイオン化傾向の小さな銀や銅などの金属を溶かす。⑤このとき，一般的に希硝酸を用いると NO が，濃硝酸を用いると NO_2 が発生するとされるが，実際には NO と NO_2 がともに発生し，その割合は硝酸の濃度に依存する。

硝酸は，過去には硝酸ナトリウムや⑥硝酸カリウムに濃硫酸を加えて蒸留することで製造された。現在では，窒素から作ったアンモニアを酸化して NO を発生させ，これをさらに酸化した NO_2 を水と反応させるオストワルト法により製造される。NO_2 が発生する過程では，一部の⑦NO_2 同士が反応して N_2O_4 を生じる。

〔問〕

カ　下線部③に示す窒素酸化物のように，窒素は多数の酸化状態をとることができる。窒素が最大の酸化数をとる窒素化合物と，最小の酸化数をとる窒素化合物の化学式を，それぞれの窒素の酸化数とともに一つずつ答えよ。

キ　下線部④の化学反応式を示せ。

ク　下線部⑤の NO と NO_2 の割合が硝酸濃度に依存する理由を，NO と NO_2 が硝酸水溶液と反応することを踏まえて簡潔に説明せよ。

ケ　下線部⑥の化学反応式を示せ。またこのとき，濃硫酸の代わりに濃塩酸を使わない理由を簡潔に説明せよ。

コ　下線部⑦の N_2O_4 を生じる反応は，吸熱反応と発熱反応のいずれであるかを答えよ。またその理由を，以下の NO_2 の電子式に着目して簡潔に説明せよ。

NO_2 の電子式　　:Ö:Ṅ::Ö:

< Note >

第２講　理論化学＋無機化学②

1　次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元　素	H	C	N	O	S	Fe	Pt	Pb
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0	32.1	55.8	195	207

気体定数　$R = 8.3\times10^3 Pa\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

ファラデー定数　$F = 9.65\times10^4 C\cdot mol^{-1}$

Ⅰ　次の文章を読み，問ア〜ウに答えよ。

図１のように，鉛と酸化鉛(Ⅳ)を電極に用い，電解液として希硫酸を用いた鉛蓄電池と，白金を電極として用いた電解槽を接続できるようにした。鉛蓄電池を十分に充電した後，以下の操作１を行った。

操作１：スイッチを接続し，水酸化ナトリウム水溶液を電気分解したところ，電解槽の両極で気体が発生した。電解槽の白金電極 B で発生した気体を，水上置換法を用いて捕集した。

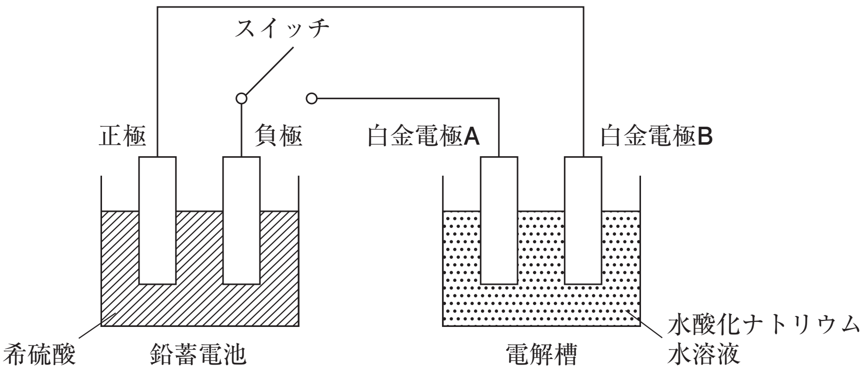


図１　鉛蓄電池と電解槽の模式図

〔問〕

ア　鉛蓄電池の放電時に，正極および負極で起こる変化を，それぞれ電子 e^- を用いたイオン反応式で示せ。

イ　図２は，操作１を行ったときの，鉛蓄電池における放電時間に対する物質の重量変化を示している。電解液の重量が(6)のように変化したとき，鉛蓄電池の正極および負極の重量変化を示す直線として最も適当なものを，図２の(1)～(6)のうちから，それぞれ一つずつ選べ。ただし，同じものを選んでもよい。

ウ　操作１において，1000 秒間電気分解した。このとき，(i)白金電極 B で発生した気体は何か。(ii)その物質量は何 mol か。またこのとき，(iii) 27℃，1.013×10^5Pa で水上置換法を用いて捕集した気体の体積は何 L か。それぞれ有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。ただし，水の飽和蒸気圧は 27℃で 4.3×10^3Pa とする。また，発生した気体は水に溶けず，理想気体として扱えるものとする。

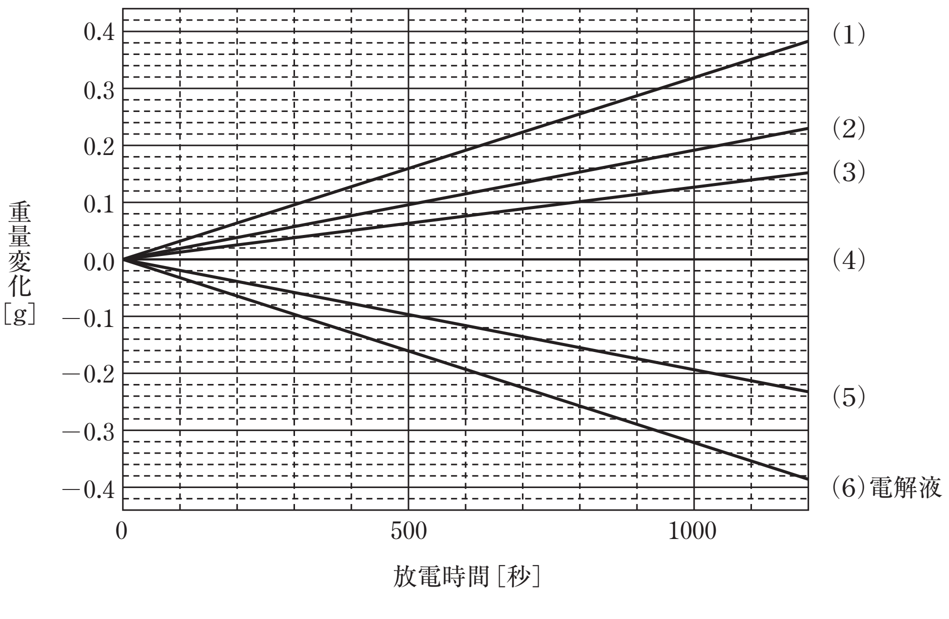


図２　放電時間に対する物質の重量変化

Ⅱ　次の文章を読み，問エ～キに答えよ。

N_2 と H_2 の混合気体を密閉容器に入れて高温にすると，次の化学反応が可逆的に起こり，やがて平衡状態に達する。

$$N_2(気) + 3H_2(気) \rightleftarrows 2NH_3(気)$$

この可逆反応の正反応は，発熱反応であることが知られている。この可逆反応が平衡状態にあるとき，反応温度を［ a ］したり，圧力を［ b ］すると，ルシャトリエの原理から考えると，NH_3 の生成率が増加する。工業的には，①<u>NH_3 は，四酸化三鉄が主成分の触媒を用いて生産される</u>。

気体の反応では，反応の進行に伴う濃度変化を測定するよりも圧力変化を測定するほうが容易なので，濃度の代わりに分圧をもとに反応の進行を考えることが多い。N_2，H_2，NH_3 のそれぞれの分圧を P_A，P_B，P_C とし，これらを用いて Q を以下の式で定義する。

$$Q = \frac{(P_C)^2}{(P_A)\cdot(P_B)^3}$$

各気体の分圧は反応の進行とともに変化するので，Q もそれに応じて変化し，平衡状態に達するとある一定値になる。このときの Q の値を圧平衡定数 (K_P) という。

平衡状態にある N_2，H_2，NH_3 の混合気体に，圧力を加えたり，反応物や生成物を加えたりした直後の Q の値を K_P と比較することにより，反応がどちらに進むかを知ることができる。

NH_3 の生成反応について次の実験を行った。以下では，すべての気体は理想気体として扱えるものとする。

実験１：容積一定の容器Ⅰに，3.0 mol の N_2 と 6.0 mol の H_2 を入れ，温度 T_1 で反応させた。平衡に達したとき，H_2 の分圧は反応開始前における H_2 の分圧の 0.9 倍であった。

実験２：容積が可変な容器Ⅱに N_2 と H_2 を入れ，全圧 P を一定に保ち，温度 T_2 で反応させた。平衡に達したとき，N_2, H_2, NH_3 の物質量は，それぞれ，4.0, 2.0, 1.0 mol であった。

〔問〕

エ　[a]，[b]に入る語句として適切なものを以下から選び，記号で答えよ。

[a]　(a−1)　高く　　(a−2)　低く

[b]　(b−1)　高く　　(b−2)　低く

オ　下線部①に関して，図３の曲線(1)は，触媒を用いない場合の NH_3 の生成率の時間変化を示している。触媒を用いた場合の NH_3 の生成率の時間変化を示す曲線を(1)〜(4)のうちから選べ。ただし，触媒の有無以外の反応条件は同じとする。

カ　実験１の平衡状態において，生成した NH_3 の物質量は何 mol か。有効数字２桁で答えよ。

キ　実験２の平衡状態に，全圧および温度を一定に保ちながら混合気体に N_2 を 3.0 mol 加えた。加えた直後の Q を Q_1 とし，Q_1 と K_P を，それぞれ全圧 P を用いて表せ。さらに，正反応と逆反応のいずれの方向に平衡が移動するかを，Q_1 と K_P を用いて説明せよ。

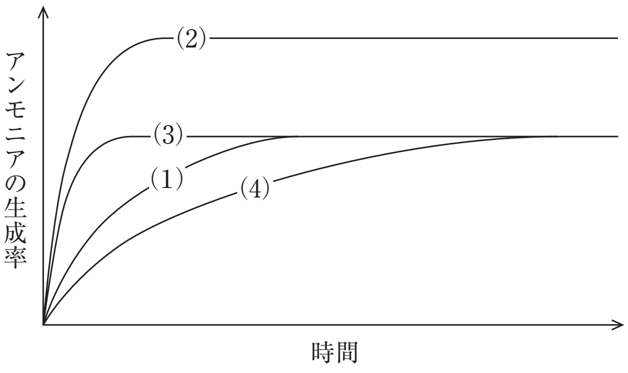


図３　アンモニア(NH_3)の生成率の時間変化

第３講　理論化学＋無機化学③

1　次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元　素	H	C	N	O	Na	S
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0	23.0	32.1

気体定数　$R = 8.3\times10^{3}\,\mathrm{Pa\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

Ⅰ　次の文章を読み，問ア〜エに答えよ。

イオン化合物の水への溶解度は，温度によって変化する。溶解度は，水100gに溶ける無水物の質量[g]で表される。溶解度と温度の関係を表した曲線は溶解度曲線とよばれる。図1は，化合物A，化合物B，硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)の溶解度曲線である。化合物A，Bの溶解度は，温度上昇とともに単調に増加する。一方，硫酸ナトリウムの溶解度は，32.4℃より低温では温度上昇とともに単調に増加するが，それより高温では単調に減少する。32.4℃より低温において水溶液を濃縮すると十水和物($Na_2SO_4\cdot10H_2O$)が析出し，32.4℃より高温では，水溶液を濃縮すると無水物(Na_2SO_4)が析出する。

化合物Aのように，溶解度が大きく，かつその温度変化が大きな化合物では，①溶解度の温度変化を利用して不純物を取り除き分離することができる。例えば，化合物A70gと化合物B15gの混合物から化合物Aを分離する場合について，各化合物の溶解度曲線は混合物の場合でも変わらないとして考えてみる。80℃の水100gに混合物を完全に溶かし，加熱して水を蒸発させ水溶液の質量を135gにした後，30℃に冷却する。この操作で，化合物Aのみが［ a ］g析出することになる。析出した固体をろ過し，水で固体を洗えば高純度の化合物Aを得ることができる。

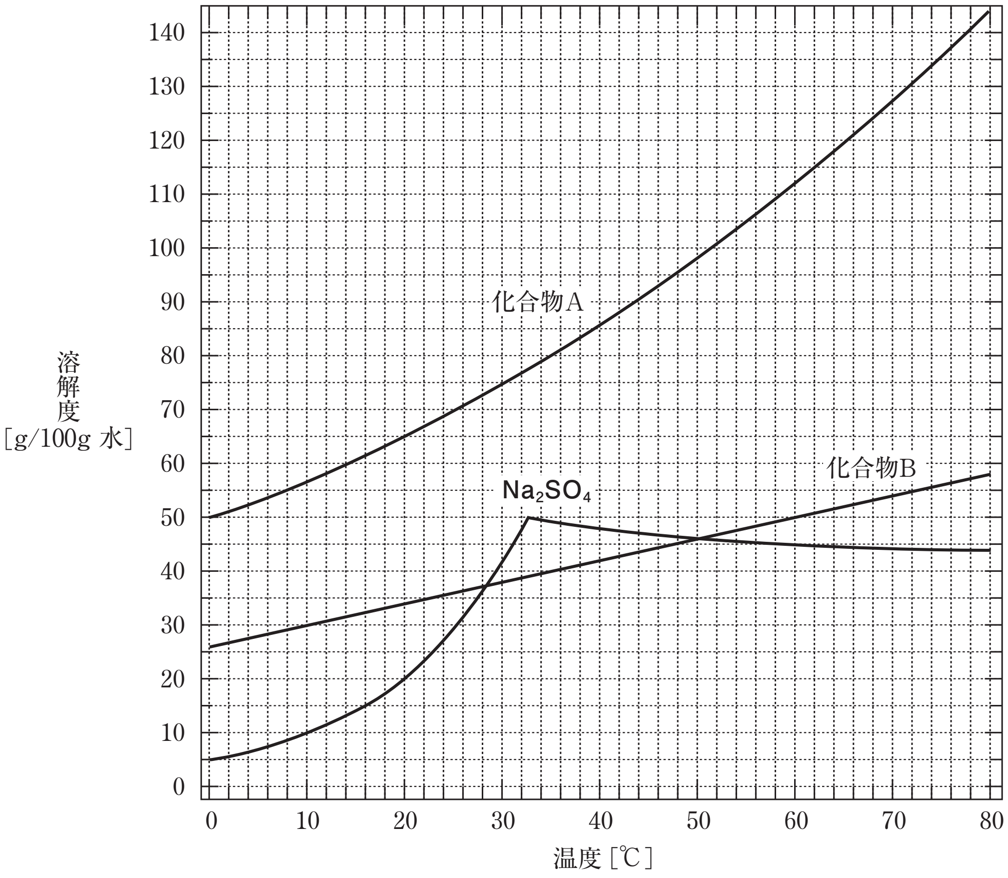


図１　イオン化合物の溶解度曲線

〔問〕

ア　下線部①の操作は何とよばれるか，名称を記せ。

イ　空欄 [a] の値を有効数字２桁で答えよ。また，純粋な化合物Ａを最大量取り出すには，何℃まで冷却すればよいか答えよ。

ウ　硫酸ナトリウム十水和物に水を加えて水溶液Ｘを作った。この水溶液Ｘについて以下のことが分かっている。

(1)　水溶液Ｘの温度を60℃に保って，さらに無水物を10g溶かすとちょうど飽和に達し，それ以上溶けない。

(2)　水溶液Ｘを20℃に冷却すると32.2gの十水和物が析出する。

水溶液Ｘを作る際に用いた十水和物と水の量はそれぞれ何ｇか，有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

エ　32.4℃より高温における硫酸ナトリウムの無水物の溶解反応は，吸熱反応か発熱反応のいずれか答えよ。またその理由を溶解度曲線の傾きをふまえて簡潔に述べよ。

Ⅱ　次の文章を読み，問**オ**～**ク**に答えよ。

気液平衡の状態にある液体の飽和蒸気圧は，温度の上昇とともに急激に増大する。図2は，ヘキサン(C_6H_{14})と水(H_2O)の蒸気圧曲線である。②一定の温度では，水よりもヘキサンの方が飽和蒸気圧は高く，一定の圧力では，水の方が沸点は高いことを示している。

ヘキサン 0.10 mol，水蒸気 0.10 mol，窒素 0.031 mol からなる 100℃の混合気体を考える。体積と容器内の温度が可変であるピストンを備えた装置にこの混合気体を注入し，その圧力が 1.0×10^5 Pa で常に一定となるように保ちながら，以下の冷却操作１～３を行った。ただし，液体のヘキサンと水は混ざり合わないものとし，窒素はこれらの液体には溶けないものとする。また，気体はすべて理想気体として扱えるものとする。

操作１：混合気体を温度 100℃から徐々に冷却していくと，体積が減少し，③ある温度で水滴が生じ始めた。

操作２：さらに冷却していくと，④55℃においてヘキサンも凝縮し始めた。

操作３：さらに冷却していくと，水とヘキサンの２種類の液体が徐々に増加した。

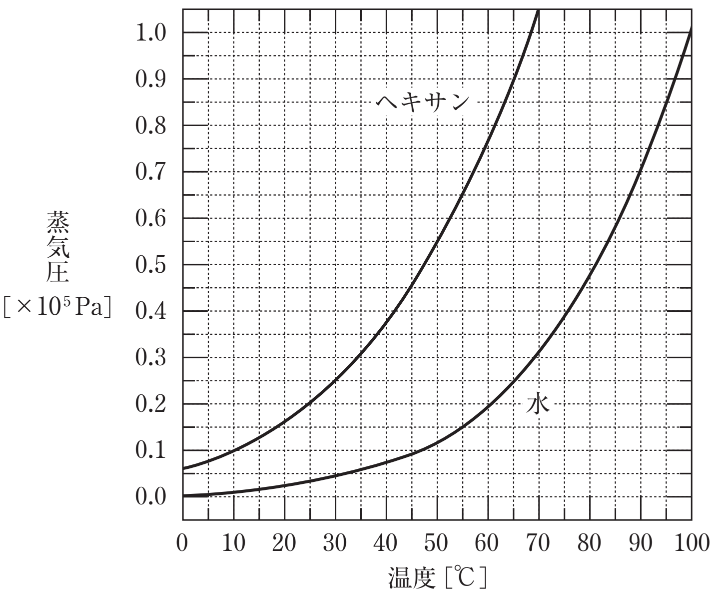


図２　ヘキサンと水の蒸気圧曲線

〔問〕

オ　下線部②に関して，水の分子量はヘキサンより小さいにもかかわらず，水の沸点はヘキサンより高い。その理由を 60 字以内で述べよ。

カ　下線部③に関して，水滴が生じ始める温度は何℃か。

キ　下線部④に関して，このときに水蒸気として存在する水の量は何 mol か。有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

ク　冷却操作１～３を行った時の，ヘキサンの分圧の変化を示す線の模式図として最も適当なものを，以下の図３に示す⑴～⑹のうちから一つ選べ。また，そのような変化を示す理由も 150 字程度で述べよ。

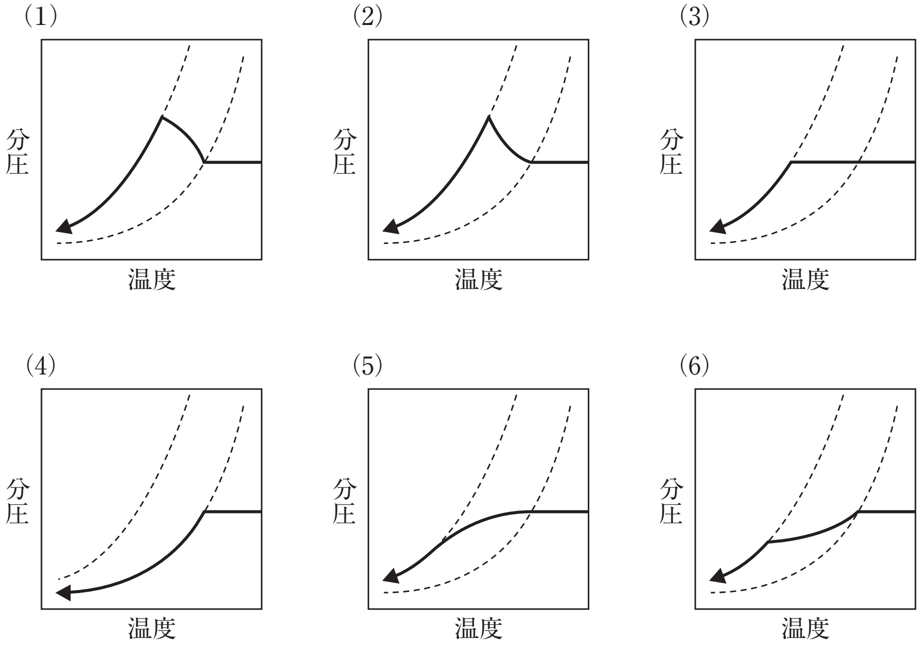


図３　ヘキサンの分圧変化の模式図

破線は，図２に示したヘキサンおよび水の蒸気圧曲線を示す。

< Note >

第４講　理論化学＋無機化学④

1　次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。

Ⅰ　次の文章を読み，問**ア〜オ**に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

$\sqrt{2}=1.41$，$\sqrt{3}=1.73$，$\sqrt{5}=2.24$

炭素の単体および化合物は，４個の価電子を隣接する原子と共有することで共有結合を形成する。一般に，分子の形状や共有結合性の結晶の構造は価電子の反発の影響を受ける。例えば，①メタン分子は４つの共有電子対の反発を最小とするために正四面体型の形状をとり，水分子は２つの共有電子対と２つの非共有電子対の反発によって折れ線型の形状となる。②ダイヤモンドは炭素原子が隣接する４個の原子と共有結合を形成した正四面体が連なった構造（図１）をとり，電気伝導性を示さない。

黒鉛は，炭素原子が隣接する３個の原子と共有結合を形成し，蜂の巣状の平面構造が積層した構造をとる。黒鉛の一層分からなるシート状の物質はグラフェンとよばれ，ダイヤモンドとは異なり電気伝導性を示す。一方，③六方晶窒化ホウ素の一層分からなるシート状の物質（h−BN シート）は，グラフェンとよく似た平面構造（図２）をもつが，電気伝導性を示さない。

炭素の同族元素であるスズは，炭素とは異なり複数の安定な酸化数（＋2 と ＋4）を持つことから，その化合物は酸化還元反応に利用できる。例えば，④塩化スズ（Ⅱ）は還元剤やめっき剤に用いられる。スズは合金の原料としても重要で，⑤スズと鉛を主成分とするはんだは，スズと鉛のいずれの単体よりも融点が低く，他の金属とよくなじむことから金属の接合に用いられてきた。

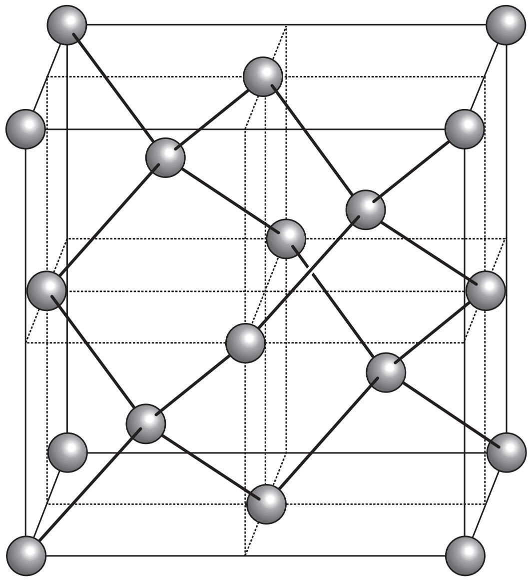


図１　ダイヤモンドの単位格子

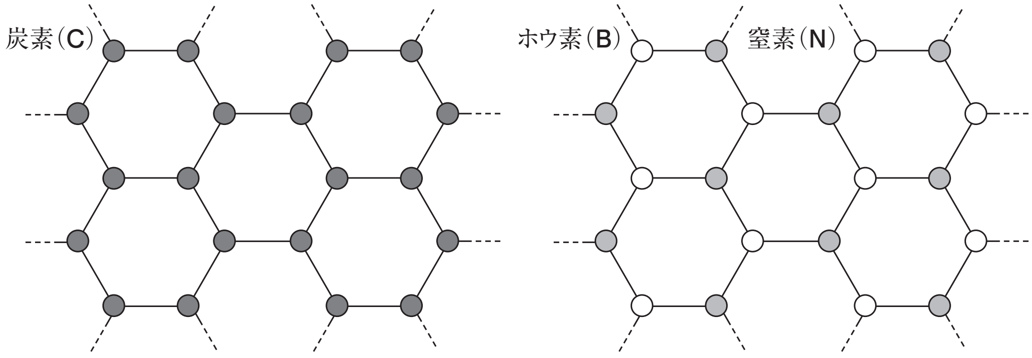


図２　グラフェン(左)とh-BNシート(右)の構造

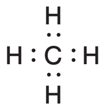
〔問〕

ア　下線部①を参考にし，以下の分子(1)～(3)について，電子式と分子形状を表１にならってそれぞれ記せ。ただし，分子形状については語句群から選んで記せ。同じ語句を繰り返し選んでもよい。

（分子）（1）NH_3　（2）CO_2　（3）BF_3

（語句群）【直線　折れ線　正三角形　正方形　正四面体　三角すい】

表１　メタンおよび水分子の電子式と分子形状

化学式	電子式	分子形状
CH_4		正四面体
H_2O		折れ線

イ　下線部②のダイヤモンドの単位格子において，原子を球とみなし，隣接する原子は互いに接しているとする。このとき，単位格子の体積に占める原子の体積の割合(%)を有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

ウ　下線部③に関して，h−BN シートが電気伝導性を示さない理由を，価電子に着目して 30 字程度で説明せよ。

エ　下線部④に関連した以下の(1)～(5)の文で誤っているものをすべて選べ。

(1)　ニトロベンゼンに塩酸と塩化スズ(Ⅱ)を加えて加熱すると，アニリン塩酸塩が得られた。

(2)　過マンガン酸カリウムの酸性水溶液に塩酸酸性の塩化スズ(Ⅱ)水溶液を加えると，黒色の沈殿が生成した。

(3)　塩化スズ(Ⅱ)水溶液に亜鉛板を浸すと，スズが析出した。

(4)　スズをめっきした鉄板に傷を付けて放置すると，露出した鉄が赤色にさびた。

(5)　酢酸銀(Ⅰ)の酢酸酸性水溶液に塩化スズ(Ⅱ)水溶液を滴下すると，塩素ガスが発生して銀が析出した。

オ　下線部⑤に関して，1.0 kg のスズを融解した液体を溶媒とし，23 g の鉛を均一に溶かした。このスズ—鉛合金の融液を十分ゆっくり冷却すると，図３のような温度変化を示した。図３中の A で示す時間領域において，単体のスズの場合とは異なり，時間とともに温度が下がる理由を 30 字程度で説明せよ。ただし，融液から析出する固体は純粋なスズであると考えてよい。

また，凝固点が 220℃のスズ—鉛合金を得るには，1.0 kg のスズ融液に何 g の鉛を溶かせば良いかを有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

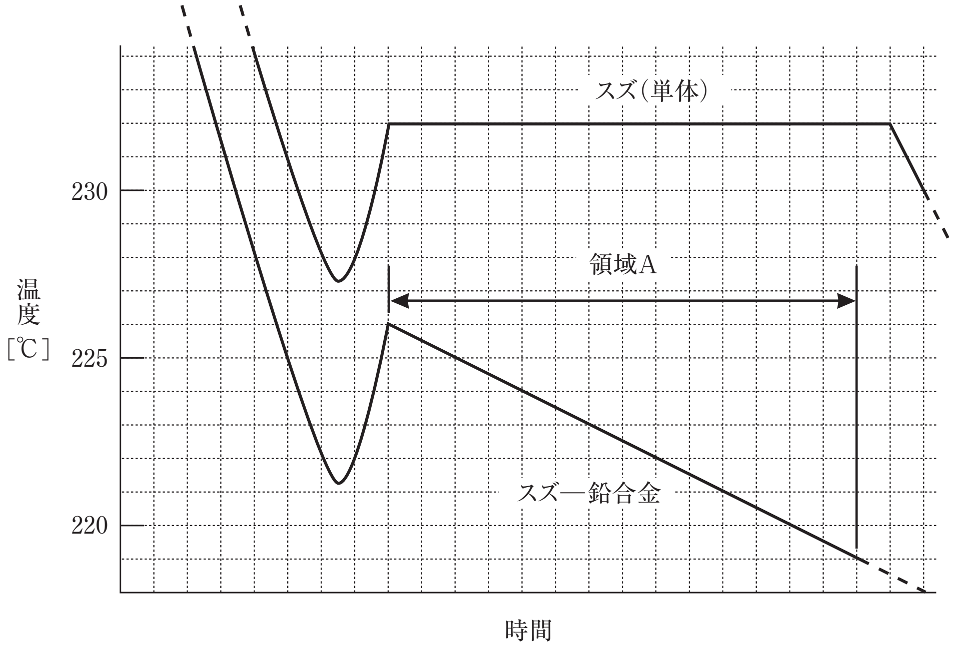
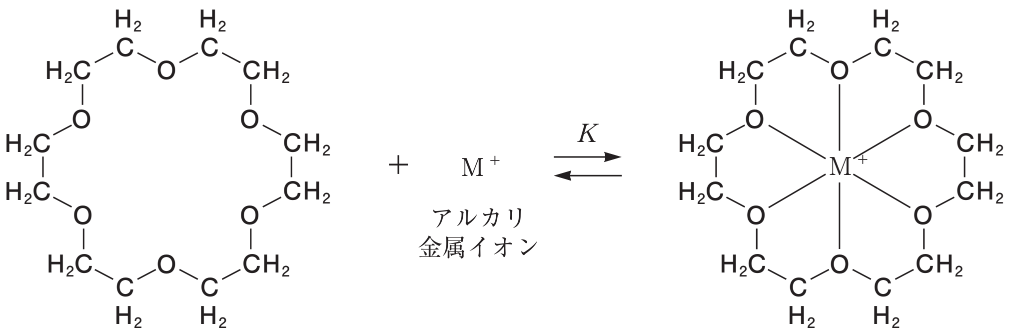


図３　単体のスズおよびスズ—鉛合金を冷却した時の温度と時間の関係

Ⅱ　次の文章を読み，問**カ**～**ケ**に答えよ。

周期表の中で水素を除く１族元素をアルカリ金属といい，身近な例としてリチウムやナトリウム，カリウムなどが挙げられる。アルカリ金属の結晶内での原子配列は体心立方格子であり，他の金属に比べて融点が特に低い。⑥アルカリ金属の融点が低いのは［ a ］が弱いからであり，これは金属の単位体積あたりの自由電子の密度が低いためである。また，アルカリ金属は族の下方ほど融点が［ b ］。これはアルカリ金属の［ c ］が族の下方にいくほど増大するためと説明できる。アルカリ金属を十分な量の純酸素ガス中で加熱すると，リチウムは酸化物 Li_2O，ナトリウムは過酸化物 Na_2O_2，カリウムは超酸化物 KO_2 を生じる。⑦超酸化カリウム KO_2 は二酸化炭素と反応して酸素を放出することから，避難用酸素マスクなどに活用されている。⑧アルカリ金属は水や酸素だけでなく水素とも反応し，イオン性の水素化物を生じる。例えば水素化ナトリウム NaH は，還元剤や塩基として様々な化学反応に活用されている。

アルカリ金属イオンは，酸素原子が環状に配置された王冠形の化合物であるクラウンエーテルと錯イオンを形成する。⑨図４に示すクラウンエーテル A は，溶液中でアルカリ金属イオン M^+ と錯イオン $A\cdot M^+$ を形成するが，この平衡反応はアルカリ金属イオン M^+ のイオン半径に応じて顕著に異なる平衡定数 K を示す(表２)。ここで，クラウンエーテル A と K^+ の反応の平衡定数が最大となるのは，A の空隙の大きさに対して K^+ の大きさが最適であるためと考えられている。

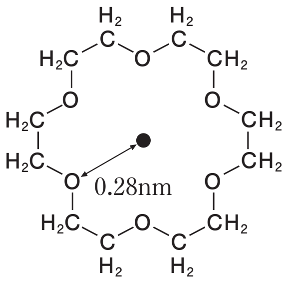
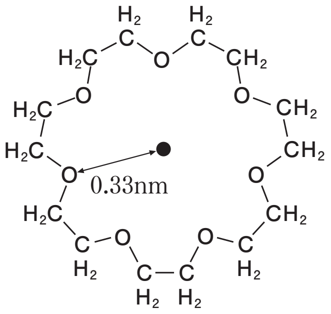


クラウンエーテルA　　　　　　　　　　　錯イオンA・M⁺

図４　錯イオンA・M⁺が形成される反応

溶液中に存在する陰イオンや溶媒分子は省略されている。図中のKはこの反応の平衡定数を示す。

表２　クラウンエーテル A，B と各アルカリ金属イオンの反応の平衡定数 K

陽イオン(イオン半径)	平衡定数 K[L・mol^{-1}]の常用対数 $\log_{10}K$	
	 クラウンエーテルA	 クラウンエーテルB
Li^+　(0.076nm)	3.0	
Na^+　(0.095nm)	4.4	
K^+　(0.13nm)	6.0	
Rb^+　(0.15nm)	5.3	
Cs^+　(0.17nm)	4.8	

クラウンエーテル A，B 内の黒点は中心を表し，両矢印はクラウンエーテルの中心と酸素原子の中心の距離を示す。

〔問〕

カ　下線部⑥に関して，[a]～[c]に当てはまる最も適切な語句を以下より一つずつ選べ。

[a]　金属結合　共有結合　配位結合　ファンデルワールス力

[b]　高　い　低　い

[c]　価電子数　原子半径　電気陰性度　ファンデルワールス力

キ　下線部⑦に関して，この反応の化学反応式を記せ。また，超酸化物イオン O_2^- に含まれる全電子数を記せ。

ク　下線部⑧に関して，水素化ナトリウムを構成するナトリウムと水素のどちらが陽イオン性が強いかを答え，その理由を 30 字程度で説明せよ。また，水素化ナトリウムと水が反応する際の化学反応式を記せ。

ケ　下線部⑨に関して，表２のクラウンエーテル B が錯イオン $B{\cdot}M^+$ を生成する反応の平衡定数が最大となるアルカリ金属イオン (Li^+，Na^+，K^+，Rb^+，Cs^+) を予想せよ。また，その根拠を 100 字以内で説明せよ。必要であれば図を用いてもよい。ただし図は字数に数えない。

＜ Note ＞

第５講　理論化学＋無機化学⑤

1　次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。

Ⅰ　次の文章を読み，問ア～オに答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元素	H	C	O
原子量	1.0	12.0	16.0

気体定数　$R=8.3\times10^3\,\mathrm{Pa\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

二酸化炭素(CO_2)は人間の生活において身近な気体であり，炭酸飲料や入浴剤など多くの場面で登場する。これらには，CO_2 気体の水に対する高い溶解度が活かされている。また，ドライアイス(CO_2 固体)も冷却剤として広く利用されている。これは，ドライアイスが低温であるだけでなく，液体になることなく空気中に拡散する(昇華する)という便利な性質によるところが大きい。

CO_2 など大気圧下で昇華する固体の多くは分子性結晶であり，その分子間力のうちの主な引力は［　a　］力である。CO_2 分子の C と O の間は［　b　］重結合で結ばれており，OCO 結合角は［　c　］度である。ドライアイスの蒸気圧が一酸化炭素(CO)固体の蒸気圧よりはるかに低い主な理由は，CO の極性が小さいことに加え，［　a　］力は［　d　］が大きいほど大きくなるからである。

CO_2 の性質を調べるため，図１に示す実験装置を考えよう。温度 −196℃，容積 0.50L の容器 A には質量 2.7g のドライアイスのみが，温度 0℃，容積 0.50L の容器 B には 0.25L の水のみが入っている。２つの容器は細い管でつながれており，その間にはバルブがある。最初の状態では，バルブは閉じている。バルブ，圧力計および管内部の体積は無視できるものとする。

図２は CO_2 の状態図である。なお，以下の問では，気体は全て理想気体とし，気体の圧力と液体への溶解度の関係については，ヘンリーの法則が成り立つものとする。

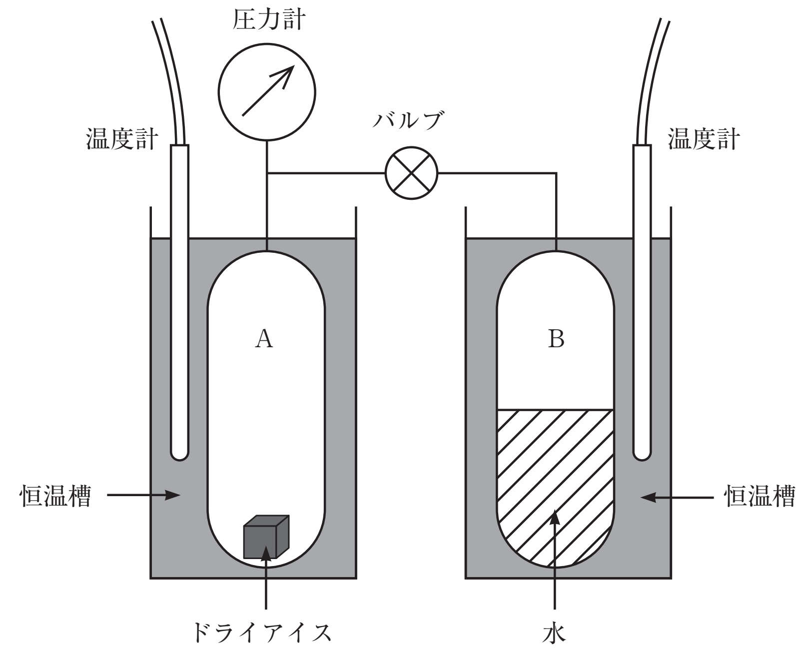


図１　実験装置

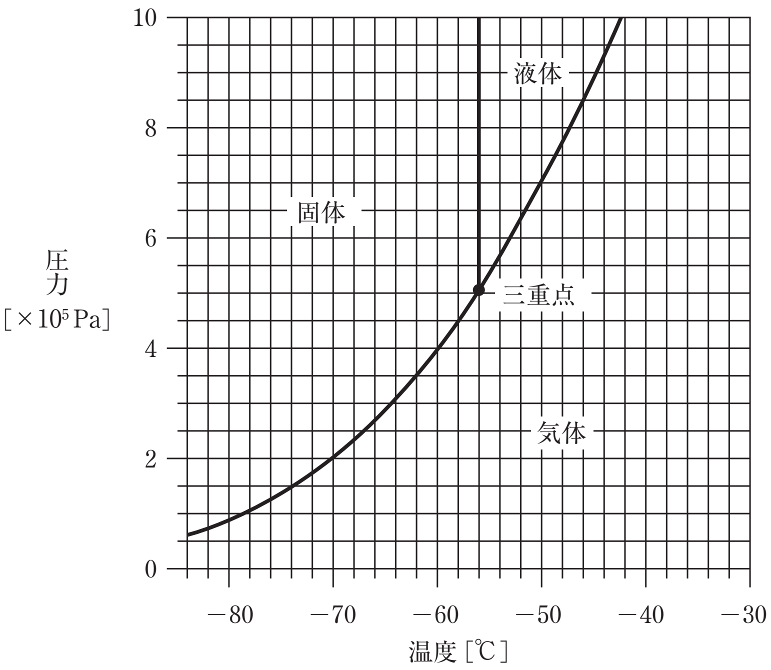


図２　CO_2の状態図

〔問〕

ア　空欄 a ～ d に当てはまる言葉や数字を答えよ。

イ　図２において，圧力 1.0×10^5 Pa でドライアイスが昇華する温度は何℃か，また，CO_2 の液体が生成する最低の圧力は何 Pa か，それぞれ有効数字２桁で答えよ。

ウ　容器Ａを問**イ**の昇華温度に上げたとき，容器Ａ内のドライアイスの質量は何 g か，有効数字２桁で答えよ。ただし，ドライアイスの体積は無視してよい。

エ　容器Ａの温度を問**ウ**の温度からさらに上げていくと，ある温度でドライアイスがすべて昇華して気体になった。そのときの温度は何℃か，有効数字２桁で答えよ。さらに温度を上げ，容器が0℃になったとき，容器内の圧力は何 Pa か，有効数字２桁で答えよ。

オ　問**エ**の操作が終了した状態でバルブを開けると，CO_2 気体は容器Ｂに流れ込み，水に溶け込んでいく。十分に時間が経ち平衡状態に達したとき，水に溶け込んだ CO_2 の物質量は何 mol か，また容器内の圧力は何 Pa か，それぞれ有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。ただし，0℃における 1.0×10^5 Pa の CO_2 気体の水に対する溶解度は 0.080 $mol\cdot L^{-1}$ とする。また，0℃における水の蒸気圧は無視してよい。

Ⅱ　次の文章を読み，問**カ**～**コ**に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。
$\log_{10}2=0.30$，$\log_{10}2.7=0.43$，$\log_{10}3=0.48$

弱酸とその塩，または弱塩基とその塩を含む溶液は，少量の強酸や強塩基を加えてもpHがごくわずかしか変化しない。このような作用を緩衝作用と言い，私たちの血液や細胞内のpHを一定に保つという重要な役割を果たしている。ここでは，酢酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えたときのpHを求めることにより，緩衝作用を検証しよう。ただし，全ての実験は25℃で行い，溶液の混合による体積変化は無視できるものとする。

酢酸は水溶液中でその一部だけが電離しており，電離していない分子と電離によって生じたイオンの間に，以下に示す電離平衡が成り立っている。

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

酢酸の電離定数を K_a とする。また，酢酸水溶液のモル濃度を c，電離度を α とすると，c と α を用いて，$K_a=$ [e] と表される。酢酸の電離度は1に比べて十分小さいので，$1-\alpha \fallingdotseq 1$ と近似すると，c と K_a を用いて，H^+のモル濃度は$[H^+]=$ [f] と表される。

まず，①溶液A（$0.10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ の酢酸水溶液）をビーカーにとり，pHを測定した。次に，1000mLの溶液Aに，500mLの溶液B（$0.10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ の水酸化ナトリウム水溶液）を加えた。②この混合溶液をCとし，pHを測定した。このとき，酢酸ナトリウムは，以下のように，ほぼ完全に電離している。

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

次に，③1500mLの溶液Cに，10mLの溶液D（$1.0\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ の水酸化ナトリウム水溶液）を加え，pHを測定した。その結果，pHに大きな変動はなく，緩衝作用が確認された。

一方，④1000mLの溶液Aに，1000mLの溶液Bを加えて中和反応を行った。このとき，溶液は中性にはならず，塩基性を示した。これは，以下に示すように，酢酸イオンの一部と水が反応してOH^-が生じるためである。

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

〔問〕

カ　空欄 e ， f に入る適切な式を記せ。

キ　下線部①に関して，溶液 A の pH を有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。ただし，25℃における酢酸の電離定数を $K_a = 2.7 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ とする。

ク　下線部②に関して，溶液 C の pH を有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

ケ　下線部③に関して，このときの pH を有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

コ　下線部④に関して，このときの pH を有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。ただし，水と反応して生成する酢酸の量は，酢酸イオンの量と比べて，きわめて少ないものとする。また，水のイオン積を $K_w = 1.0 \times 10^{-14}\ \mathrm{mol^2 \cdot L^{-2}}$ とする。

< Note >

第６講　理論化学＋無機化学⑥

1　次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元　素	H	C	O	Cu	Br	I
原子量	1.0	12.0	16.0	63.5	79.9	127

Ⅰ　次の文章を読み，問ア～カに答えよ。

２価の銅イオン(Cu^{2+})を含む水溶液にヨウ化物イオンを加えるとCu^{+}に還元され，固体が沈殿する。たとえば，①硫酸銅(Ⅱ)水溶液に十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加えると，白色のヨウ化銅(Ⅰ)の沈殿とヨウ素(I_2)が生じる。[注1)]生じたヨウ素の量を，チオ硫酸ナトリウム($Na_2S_2O_3$)などを用いて滴定すれば，もとの硫酸銅水溶液の濃度を決定できる。

一方，固体中の銅は＋1や＋2など様々な価数をとりうる。水溶液中と同様の反応を，銅を含む固体の化合物に適用すると，固体中に含まれる銅の量を決定できる。

これらを踏まえて，以下の実験１～５を行った。

実験１：固体の酸化銅(Ⅱ)に十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加え，さらに塩酸を加えると，酸化銅(Ⅱ)は白色の沈殿へと変化した。ここにデンプン溶液を加えたところ，溶液は紫色になった。

実験２：固体の酸化銅(Ⅰ)に十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加え，さらに塩酸を加えると，酸化銅(Ⅰ)は白色の沈殿へと変化した。ここにデンプン溶液を加えたところ，溶液の色に変化は見られなかった。

実験３：銅の粉末を空気中で徐々に加熱しながら質量変化を測定したところ，図１のようになった。ある温度T_1を越えたところで質量は増加しはじめ，②その後一定となった。さらに温度を上げると，温度T_2で質量は減少しはじめた。その後加熱をやめて急冷し，固体Aを得た。Aの質量は0.30gであった。

実験４：ヨウ素0.115gに十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加え，この溶液中のヨウ素を0.10mol·L^{-1}のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ，9.0mLで終点に達した。

実験５：A に十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加え，さらに③塩酸を加えると，A は白色の沈殿へと変化し，溶液の色は褐色となった。④この溶液中のヨウ素を 0.10 mol·L^{-1} のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ，24.0mL で終点に達した。

注 1）　生じたヨウ素は，ヨウ化カリウム水溶液に三ヨウ化物イオンとなって溶ける。

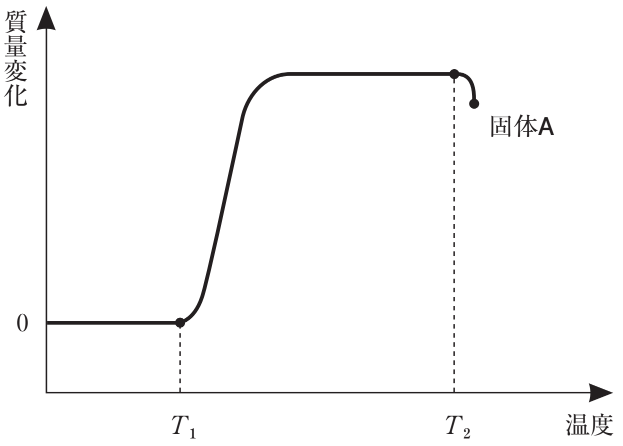


図１　銅の粉末を加熱した時の質量変化

〔問〕

ア　下線部①の化学反応式を記せ。

イ　下線部②でどのような物質が生じているか。化学式を記せ。

ウ　固体 A 中に含まれる物質は何か。また，そのように考えた理由を 30 字程度で述べよ。

エ　下線部③で，塩酸の代わりに硝酸を用いるのは適切でない。この理由を 30 字程度で説明せよ。

オ　下線部④で，溶液中に含まれるヨウ素(I_2)の物質量は何 mol か。有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記すこと。

カ　固体 A の中に含まれる銅の含有率(質量パーセント)を有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記すこと。

Ⅱ　次の文章を読み，問キ～シに答えよ。

ハロゲンの単体は⑤酸化力を有するため種々の金属と反応し，対応するハロゲン化物が生成する。また，ハロゲンの単体は H_2 とも反応し，ハロゲン化水素（HF，HCl，HBr，HI）が生成する。⑥ハロゲン化水素の沸点の序列は，HF（19.5℃）＞HI（−35.1℃）＞HBr（−67.1℃）＞HCl（−85.1℃）である。

フッ素は，天然には蛍石や氷晶石など，フッ化物イオンとして存在する。⑦ F_2 は水と激しく反応する。

Cl_2 は，工業的には塩化ナトリウムの電気分解などにより製造される。Cl_2 が初めて作られたのは，⑧酸化マンガン（Ⅳ）と濃塩酸の反応による（図2）。

Br_2 は，工業的には酸性溶液中で Cl_2 による臭化物イオンの酸化によって製造される。Br_2 は種々の⑨有機化合物の臭素化剤として用いられるが，Br_2 の取り扱いにくさが問題として挙げられる。そのため，適切な条件下で O_2 が臭化物イオンを Br_2 に酸化できることを利用して，反応中に Br_2 を発生させる臭素化法が開発されている。

I_2 も Cl_2 によるヨウ化物イオンの酸化によって製造される。I_2 は，有機化合物中の特定の官能基の検出，様々な滴定，⑩水分の定量などに用いられる。我が国は，ヨウ素の生産量，輸出量ともに世界第二位である。

〔問〕

キ　下線部⑤に関して，O_2 や S などの単体も酸化力を有する。O_2，S，F_2，I_2 を酸化力が強い順に並べよ。

ク　下線部⑥に関して，HF の沸点が他のハロゲン化水素の沸点に比べて高い理由を20字程度で説明せよ。

ケ　下線部⑦の化学反応式を記せ。

コ　下線部⑧の化学反応式を記せ。また，図2のような装置で純粋な Cl_2 を得たいときに，どのような精製装置，捕集装置（捕集方法）を用いるのが適切かを簡潔に説明せよ。精製装置に関しては，何をどのように除去するかを明確に記すこと。

サ　下線部⑨に関して，臭素化反応は有機化合物の不飽和度の決定にも利用される。二重結合を含む炭素数20の直鎖の炭化水素が10.0gある。この炭化水素にBr_2を反応させると，質量が33.3gになった。すべての二重結合がBr_2と反応したとして，この炭化水素1分子に含まれる二重結合の数を整数で答えよ。答えに至る過程も記すこと。

シ　下線部⑩に関して，式(1)の反応が速やかに，かつ完全に進行することが知られている。[注2)]

$$I_2 + SO_2 + CH_3OH + H_2O \longrightarrow 2HI + HSO_4CH_3 \qquad (1)$$

この反応を利用して，購入したエタノール中に含まれる水分の定量を以下のように行った。

ビーカーに，十分な量のヨウ化物イオン，SO_2を含むメタノール90.0mLおよび購入したエタノール10.0mLを加えた。この溶液に陽極，陰極を浸し，100mAの電流を120秒間流したところで，溶液にI_2特有の色が観測された。一方，購入したエタノールを加えずに実験を行ったところ，電流を流し始めた直後にI_2の色が観測された。購入したエタノール中の含水率（質量パーセント）を有効数字2桁で答えよ。答えに至る過程も記すこと。

ただし，陽極では，ヨウ化物イオンの酸化反応以外は起こらないものとする。陰極での反応は考えなくてよい。購入したエタノールの密度は$0.789\,g \cdot mL^{-1}$とする。ファラデー定数は$F = 9.65 \times 10^4\,C \cdot mol^{-1}$とする。

注2)　反応を効率よく進行させるためには塩基が必要であるが，酸化・還元反応に直接関わらないので，塩基を式(1)から除いて簡略化してある。

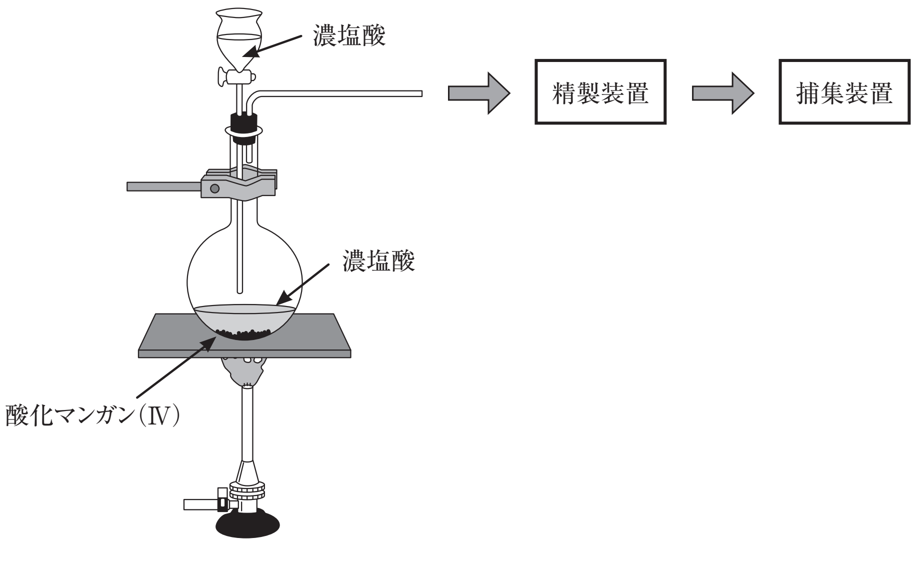


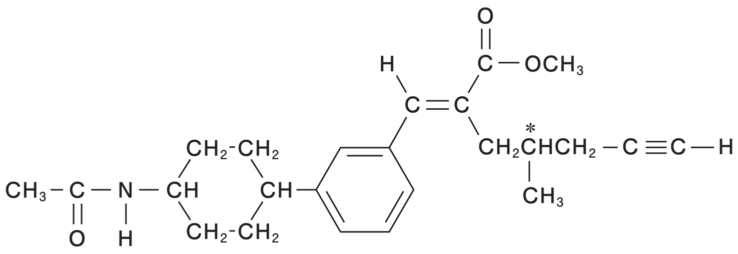
図２　実験室でのCl_2の製造装置

第７講　有機化学＋高分子化合物①

[1]　次のⅠの各問に答えよ。ただし，原子量は次の値を用い，構造式は下記の例のように示せ。

元素	H	C	O	I
原子量	1.0	12.0	16.0	127.0

構造式の描き方例。＊印をつけた炭素原子は不斉炭素原子を表す。



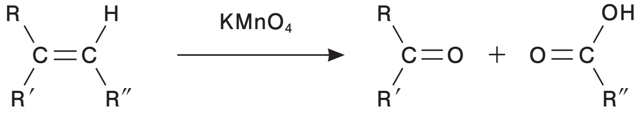
Ⅰ　次の文章を読み，問ア～オに答えよ。

みかんの皮は，昔から漢方薬や入浴剤として使われている。この果皮の成分として，炭素原子と水素原子だけからなる化合物Aが得られた。化合物Aは不斉炭素原子を有し，常温・常圧で無色透明の液体である。化合物Aの構造を決定するために以下のような実験を行った。

実験１　ある一定量の化合物Aを完全燃焼させたところ，二酸化炭素 11.0mg，水 3.6mg が得られた。また，分子量の測定値は 138±3 であった。

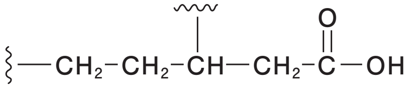
実験２　化合物A50.0mg に水素を付加させたところ，標準状態に換算して 16.5mL の H_2 を吸収し，飽和化合物Bを生じた（ただし，標準状態の H_2 1.00mol の体積は 22.4L とする）。

実験３　下記のアルケンを酸性の過マンガン酸カリウム溶液中で熱すると，ケトンとカルボン酸を生じる。

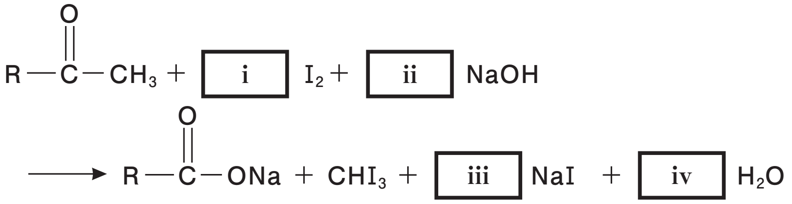


（R，R′，R″：炭化水素基）

化合物 A を酸性の過マンガン酸カリウム溶液中で熱すると，生成物の１つとして以下の部分構造式をもつモノカルボン酸(一価カルボン酸) C が得られた。



実験４　ヨードホルム反応は以下の式(1)にしたがって進行するという。


(1)

モノカルボン酸 C はヨードホルム反応を示し，モノカルボン酸 C 0.100 mol に対して，消費されたヨウ素 I_2 の重量は 152.4g であった。この実験と実験３の結果から，モノカルボン酸 C の構造が決定できた。

〔問〕

ア　化合物 A の分子式を求めよ。

イ　実験２から，化合物 A に含まれる不飽和結合の種類と数について２通りの組み合わせが考えられる。それぞれを記せ。

ウ　式(1)の係数 [i] ～ [iv] を記せ。

エ　上記実験１～４で得られた情報から，化合物 A として考えられる構造式は３種類にしぼられる。これらの構造式を示せ。ただし光学異性体は同一の化合物とみなす。

オ　実験２で得られた飽和化合物 B は不斉炭素原子をもたないことがわかった。この情報により，問エで推定された候補の中から化合物 A を特定することができた。その構造式を示せ。また，化合物 A の不斉炭素原子を＊でしるせ。

次のⅡの各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元　素	H	C	N	O	Ag
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0	107.9

Ⅱ　次の文章を読み，問**カ**〜**シ**に答えよ。

〔文１〕　天然に存在するグルコースのほとんどは，D 型である。図１に示すとおり，炭素❶についたヒドロキシ基(以下，❶ OH 基と呼ぶ)が六員環をはさんで炭素❻の反対側にある D- グルコースは，*α*-D-グルコースと呼ばれる。*α*-D-グルコースを水に溶かすと，①<u>*α*-D-グルコースとは異なる環状分子</u>や鎖状分子を含む平衡混合物として存在する。

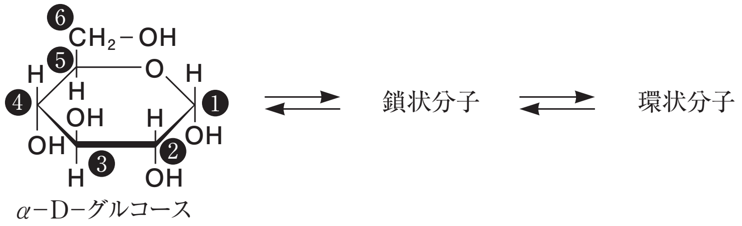


図１　*α*−D−グルコース水溶液中の平衡混合物
(簡略化のため，環を構成する C 原子は省略してある)

〔文２〕　図２に示すとおり，ポリマー分子 **P1** は，５個の *α*-D-グルコース(A〜E)間で❶ OH 基と❹ OH 基どうしが脱水縮合して生じる *α*-グリコシド結合か，または，❶ OH 基と❻ OH 基どうしが脱水縮合して生じる *α*-グリコシド結合により五糖の単量体を構成し，その単量体が *n* 個重合した構造をもつ。

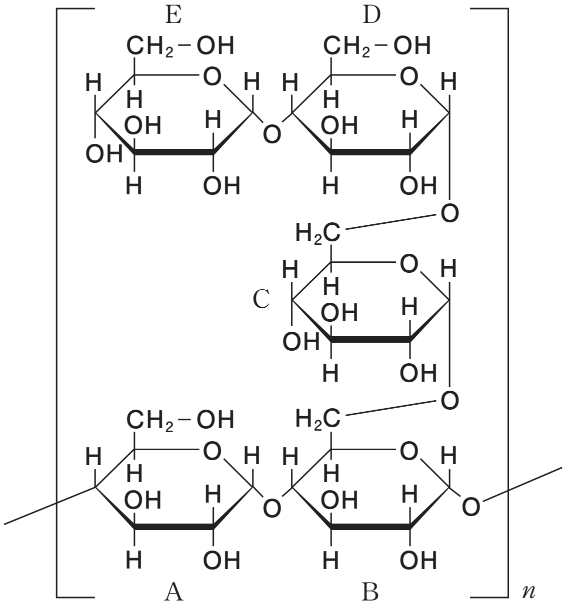
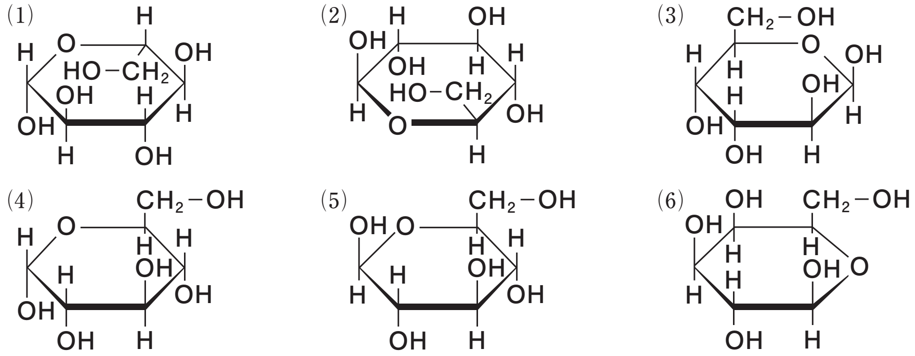


図２　ポリマー分子Ｐ１の構造

〔問〕

カ　下線部①の環状分子に該当する糖を表している構造式を(1)〜(6)からすべて選び，番号で記せ。

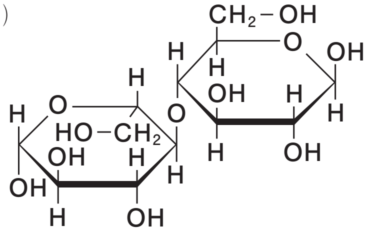


キ　α-D-グルコース水溶液をアンモニア性硝酸銀水溶液と反応させると，銀が析出するが，一般的な脂肪族アルデヒドをアンモニア性硝酸銀水溶液と反応させる場合と比べて銀の析出速度が遅い。その理由を 30 字程度で記せ。

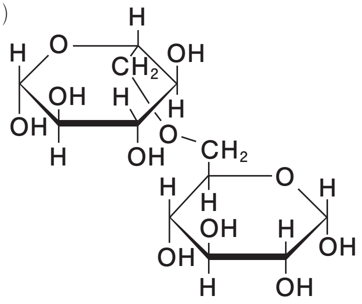
ク　前ページキの反応後，α-D-グルコースはどのような化合物に変換されるか，構造式を記せ。ただし，反応溶液はアルカリ性であることを考慮せよ。

ケ　α-D-グルコース水溶液中の六員環構造をもつ分子どうしが脱水縮合した以下の二糖(1)〜(6)のうち，還元作用を示さないものをすべて選び，番号で記せ。

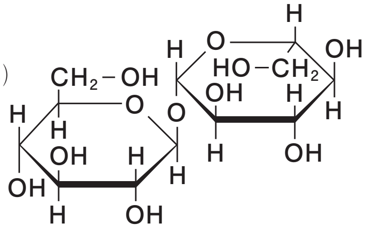
(1)



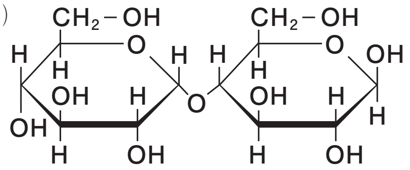
(2)



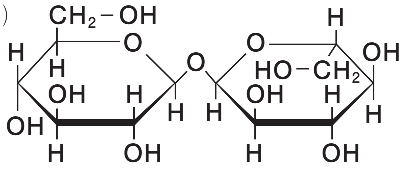
(3)



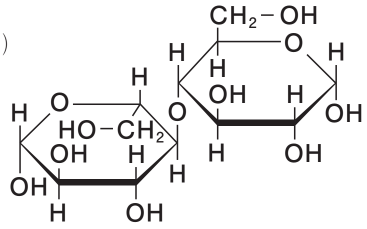
(4)



(5)



(6)



コ　酵素 Q は，α-D-グルコースどうしの❶ OH 基と❻ OH 基間で生じた α-グリコシド結合のみを加水分解する。酵素 Q を用いてポリマー分子 P1（重合度 n）内に存在する❶ OH 基と❻ OH 基間で生じた α-グリコシド結合をすべて加水分解した場合の化学反応式を記せ。ただし，ポリマー分子 P1 の分子式は $(C_{30}H_{50}O_{25})_n$ と表記し，重合部分の両末端は化学反応式に反映させなくてよいものとする。

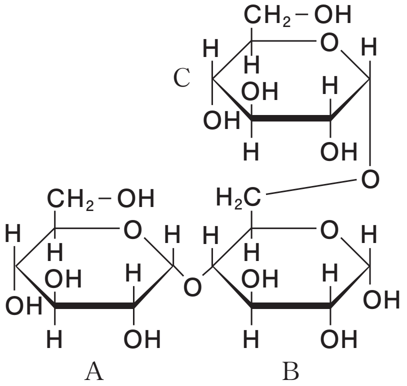
サ　α-D-グルコースを十分量のアンモニア性硝酸銀水溶液と反応させると，1mol の α-D-グルコースあたり 2mol の銀が析出する。8.1g のポリマー分子 **P1** を酵素 **Q** と反応させて，**P1** 分子内に存在する❶ **OH** 基と❻ **OH** 基間で生じた α-グリコシド結合をすべて加水分解した後，酵素 **Q** を除いてから十分量のアンモニア性硝酸銀水溶液と反応させた。その結果，析出する銀の重量を有効数字 2 桁で記せ。ただし，重合部分の末端の反応は考慮しなくてよいものとし，また，ポリマー分子 **P1** の分子量として 810n を用いよ。

シ　α-D-グルコースで五糖を構成する際の異性体の数について考える。下記の 3 条件をすべて満たす異性体の数は全部でいくつあるか記せ。なお，ポリマー分子 **P1** を構成する単量体も 3 条件を満たしており，異性体の数に含まれる。

条件１：下図に示す三糖（A－B－C）の部分構造をもつ。

条件２：残り 2 個の α-D-グルコースは，A，B のいずれに対しても脱水縮合していない。

条件３：縮合の様式はすべて，❶ **OH** 基と❹ **OH** 基間で生じる α-グリコシド結合か，または，❶ **OH** 基と❻ **OH** 基間で生じる α-グリコシド結合のいずれかである。

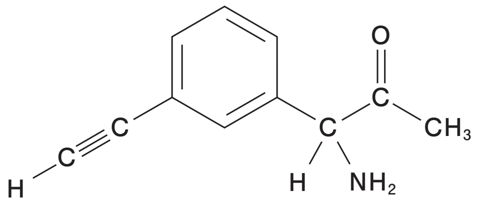


第８講　有機化学＋高分子化合物②

1　次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。

Ⅰ　次の文章を読み，問ア～エに答えよ。化学構造式を示す場合は，不斉炭素上の置換様式(紙面の上下)を特定しない平面構造式で示すこと。

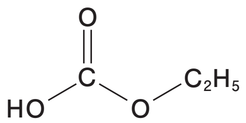
（平面構造式の例）



ある植物の果汁に含まれる酸味成分として分子式 $C_4H_6O_5$ を持つ化合物 A を得た。化合物 A の化学構造式を決定するために以下の実験を行った。

化合物 A の 0.10 mol·L^{-1} の水溶液 10mL をつくり，0.10 mol·L^{-1} の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ，20mL で中和点に達し，溶液はアルカリ性であった。この実験により，平面構造式の候補は 5 個に絞られた。ただしここで，モノ炭酸エステルは中性の水中において容易に分解するため，候補として考慮しない。

（モノ炭酸エステルの例）



化合物 A をエーテル中で金属ナトリウムと反応させたところ，化合物 A 1.0 mol あたり，水素 1.5 mol が発生し，反応後も金属ナトリウムは残っていた。この反応により化合物 A の平面構造式の候補は，①<u>5 個から 3 個に絞られた</u>。

化合物 A をクロム酸二カリウムで酸化したところ，分子式 $C_4H_4O_5$ の化合物 B が得られた。この反応により，②<u>上記 3 個の候補の 1 個が除外され，候補は 2 個に絞られた</u>。

化合物 A に強酸を加えると，分子内から水が 1 分子除去されて，化合物 C と D の混合物が得られた。この化合物 C と D は，いずれもオゾンおよび臭素と反応した。2 つの化合物 C と D が得られたことから，③<u>上記 2 個の候補の 1 個が除外され</u>，化合物 A の平面構造式が特定できた。

〔問〕

ア　下線部①で除外された2個の平面構造式を示せ。

イ　下線部②および③で除外された平面構造式をそれぞれ示し，各々の理由を記せ。

ウ　化合物 **A** および **B** の平面構造式をそれぞれ示せ。

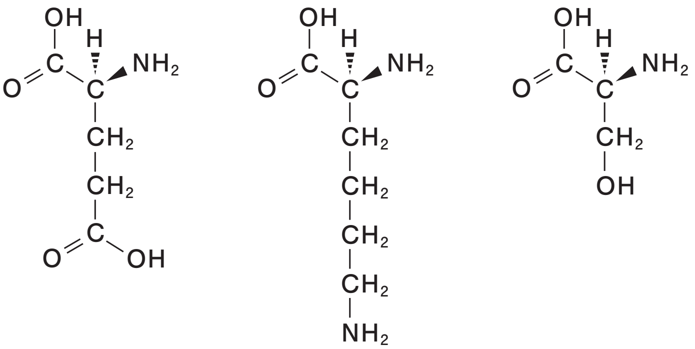
エ　化合物 **C** と **D** の組み合わせに対して考えられる2個の平面構造式を示せ。

Ⅱ　今をさかのぼること百年ほど前，東京大学にゆかりのある化学者が，生命現象を化学の視点から理解することに重要な寄与をした。次の文１と文２を読み，問オ～サに答えよ。

〔文１〕　池田菊苗は昆布のうま味成分がL-グルタミン酸ナトリウムであることを明らかにし，味覚の１つとして「うま味」を提唱した。L-グルタミン酸（アミノ酸F）は，小麦に含まれるタンパク質を加水分解することで得られるアミノ酸混合物から分離精製することができる。この方法として，アミノ酸の側鎖の構造を反映して変化する［ a ］の違いを利用する電気泳動や，溶質とイオン交換樹脂の相互作用を利用するクロマトグラフィーなどがある。アミノ酸Fをアミノ酸混合物から精製する２つの実験を行った。

実験１：図１に示すアミノ酸F，G，Hの混合物からアミノ酸Fを分離するためにpH［ b ］の緩衝液を用いて電気泳動を行ったところ，アミノ酸Fのみが［ c ］側へと移動した。

実験２：図２に示すように，スルホ基をもつポリスチレン樹脂（イオン交換樹脂）を円筒形のカラムにつめ，アミノ酸F，G，Hの混合物の希塩酸水溶液（pH2.0）を流した（操作１）。ついで，pH4.0の緩衝液（操作２），pH7.0の緩衝液（操作３），pH11.0の緩衝液（操作４）を順に流し，それぞれの操作における溶出液を三角フラスコA～Cに集めた。フラスコの内容物を分析するとアミノ酸Fはある１つの三角フラスコにだけ含まれていた。



L-グルタミン酸（アミノ酸F）　アミノ酸G　アミノ酸H

図1　L-グルタミン酸（アミノ酸F）およびアミノ酸G，Hの構造式（この表記法において，不斉炭素原子に結合したHは紙面の奥に，NH_2は紙面の手前にある）

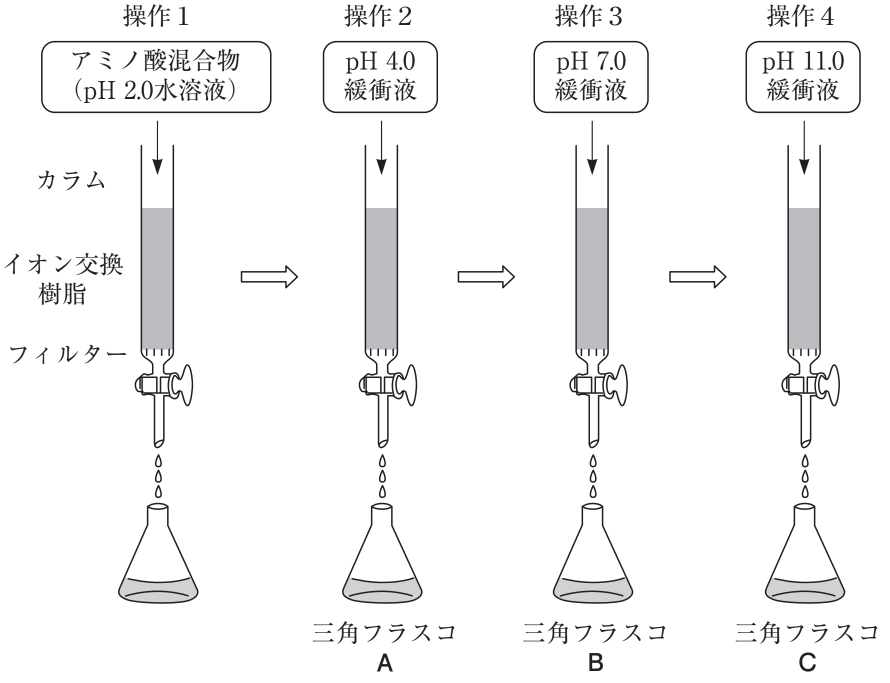


図2　イオン交換樹脂を用いたアミノ酸の分離

〔文 2〕 高峰譲吉と上中啓三は，血圧を上げるなどの強い生理作用を示すホルモンであるアドレナリンの結晶化に世界で初めて成功し，医薬品として世に出した。アドレナリンは L-チロシンから 4 段階の化学反応（反応 1 ～反応 4）を経て体内で合成され，副腎髄質から分泌される。これらの化学反応はそれぞれ酵素 E1 ～酵素 E4 によって促進され，図 3 に示すように，化合物 I，J，K を経てアドレナリンが合成される。なお，化合物 I，J，K のうち少なくとも 1 つは不斉炭素原子を持たない。また，酵素 E2 による反応 2 では，化合物 J に加えて［　d　］が生成する。

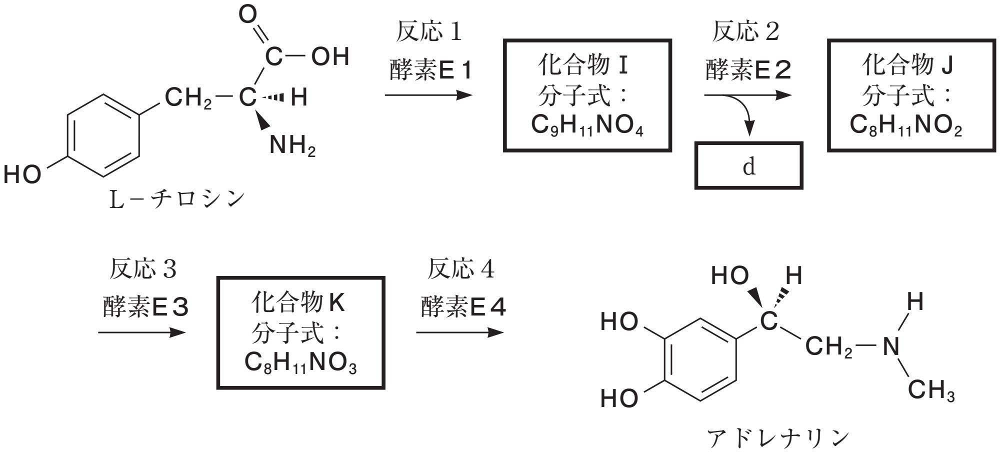


図3　生体内におけるアドレナリンの合成経路

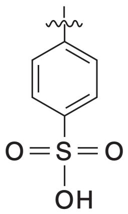
〔問〕

オ　［　a　］にあてはまる適切な用語を記せ。

カ　［　b　］および［　c　］にあてはまる適切な数字および用語の組み合わせを，下記の選択肢(1)～(6)の中から選べ。

	b	c
(1)	4.0	陰　極
(2)	7.0	陰　極
(3)	11.0	陰　極
(4)	4.0	陽　極
(5)	7.0	陽　極
(6)	11.0	陽　極

キ　下線部に関して，実験５における操作１を行った後に，アミノ酸Ｆがイオン交換樹脂に吸着している様子を構造式で示せ。なお，イオン交換樹脂の構造式は下記のようにベンゼン環とスルホ基だけを示せばよい。また，アミノ酸の立体構造を表記する必要はない。



ク　三角フラスコＢおよび三角フラスコＣに含まれるアミノ酸の記号をそれぞれ記せ。なお，アミノ酸が含まれない場合には「無」と解答すること。

ケ　酵素Ｅ1および酵素Ｅ3の役割は何か。それぞれについて，下記の選択肢(1)～(6)の中から適切なものを選べ。

(1)　第二級アルコールを生成する
(2)　エーテル結合を生成する
(3)　カルボキシ基を還元する
(4)　カルボキシ基を酸化する
(5)　ベンゼン環を酸化する
(6)　アミノ基を酸化する

コ　［　d　］にあてはまる化合物名を記せ。

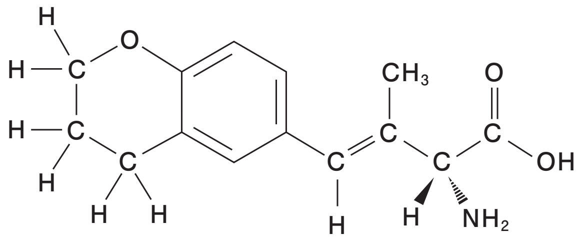
サ　化合物Ｉ，Ｊ，Ｋのうち不斉炭素原子を持たないものはどれか。該当する化合物すべてについて，記号とともに構造式を記せ。

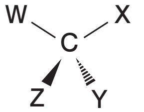
第９講　有機化学＋高分子化合物③

1　次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。

Ⅰ　次の文章を読み，問ア～カに答えよ。構造式は例にならって解答せよ。

（構造式の例）





不斉炭素原子まわりの結合の示し方：
W，C，Xが紙面上にある場合，Zは紙面の手前に，Yは紙面の奥にある。

(1)　分子式 $C_8H_{12}O_4$ の化合物 A ～ D がある。化合物 A，B，D は環状構造をもち，化合物 C は環状構造をもたない。化合物 A，B の環は 10 個の原子で構成され（十員環），化合物 D の環は 6 個の原子で構成される（六員環）。化合物 A ～ D の中で，D のみが不斉炭素原子をもつ。

(2)　化合物 A ～ D に対して，それぞれ炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたが，気体は発生しなかった。

(3)　1mol の化合物 A ～ D にそれぞれ水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱したのち，室温まで冷却し，希塩酸を加えて酸性にした。その結果，化合物 A からは 2mol の化合物 E が，化合物 B からは 1mol の化合物 F と 1mol の化合物 G が，化合物 C からは 1mol の化合物 H と 2mol の化合物Iが，化合物 D からは 1mol の化合物 J と 1mol の化合物 K がそれぞれ得られた。

(4)　1mol の化合物 E にナトリウムを作用させると，1mol の水素分子が発生した。

(5)　化合物 F とヘキサメチレンジアミンを縮合重合させると，6,6-ナイロンが生じた。

(6)　化合物 H に臭素を作用させると，不斉炭素原子を有する化合物 L が得られた。

(7)　リン酸触媒を用いて，高温高圧下でエチレンに水蒸気を作用させると，化合物Ｉが得られた。

(8)　化合物 J と化合物 K は，互いに光学（鏡像）異性体である。

〔問〕

ア　化合物 E の分子式を示せ。

イ　化合物 A の構造式を示せ。

ウ　(5)における反応の化学反応式を示せ。

エ　化合物 B の構造式を示せ。

オ　化合物 C として考えられる立体異性体の構造式をすべて示せ。

カ　化合物 D の構造式を示せ。

Ⅱ　次の文章を読み，問キ～セに答えよ。

〔文1〕 ナイロン66（6,6-ナイロン）は，ジカルボン酸 X とジアミン Y の縮合重合によって得られる。実験室でナイロン66をつくる場合には，X の代わりに酸塩化物注) Z を使うと加熱や加圧が不要となり，以下の操作(i)～(iii)を行うことで簡単に合成することができる。

(i)　ビーカーに溶媒 S1 を入れ，化合物 Z を溶かす。

(ii)　別のビーカーに溶媒 S2 を入れ，②水酸化ナトリウムと化合物 Y を溶かす。

(iii)　(i)で調製した溶液に(ii)で調製した溶液を静かに注ぐと，(ii)の溶液が上層となり，2つの液の境界面にナイロン66の薄膜が生成する。これをピンセットでつまんで引き上げ，試験管などに巻き付けて，ナイロン66の繊維を得る。

一方，工業的には X と Y を直接縮合重合してナイロン66を合成する。実用のために力学的強度を上げるには，ポリマーの重合度を十分に高くする必要がある。③重合度の高いナイロン66を工業的に生産するには，X と Y の物質量の比が重要である。そのため，まず最初に，物質量の等しい X と Y からなる塩を作る。その後，270℃程度にまで加熱して，溶融状態で脱水縮合反応を進行させ，ナイロン66を得る。

〔文2〕 2-アミノプロパン $(CH_3)_2CHNH_2$ にアクリル酸の酸塩化物注) を加えて反応させるとモノマー M が得られる。さらに M を重合させることでポリマー P2 が得られる。P2 はある温度以下では水に溶解し，その溶液は透明である。しかし，ある温度以上に加熱すると水に不溶となり，透明な溶液は白濁する。この現象は可逆的で，冷却すると再び透明な溶液に戻る。2-アミノプロパンの代わりにアミノメタン CH_3NH_2 を用いた場合はこのような性質を示さない。低温領域においては，P2 の構造中で親水性の［ a ］結合部位が水分子と水素結合を形成することで P2 は水に溶解する。一方，高温領域では水分子が P2 から遊離し不溶となる。P2 中に存在する［ b ］基の疎水性がこの不溶化に大きく寄与している。このように，P2 は温度に応答する“賢い”高分子であり，環境や再生医療の分野などで様々な機能性材料として応用する研究が盛んに行われている。

注）酸塩化物：ここでは，カルボン酸の-COOH を-COCl に置換した化合物をさす。

〔問〕

キ　Zの構造式をすべての価標を省略せずに記せ。

ク　下線部②について，水酸化ナトリウムを加える理由として最も適当なものを下記の選択肢より1つ選べ。

(1)　カルボキシ基を中和することで縮合を加速する。

(2)　縮合速度を抑えることで重合度の高いポリマーを合成する。

(3)　縮合速度を抑えることでポリマーの強度を適切に調整する。

(4)　塩化水素を中和することで縮合速度が低下することを防ぐ。

(5)　酸塩化物をカルボン酸に加水分解することで縮合を加速する。

(6)　水酸化ナトリウムの溶解熱を利用して縮合を加速する。

ケ　S1とS2の組み合わせとして最も適当なものを1つ選べ。

(1)　S1：ジクロロメタン，S2：水

(2)　S1：水，S2：ジクロロメタン

(3)　S1：アセトン，S2：水

(4)　S1：水，S2：アセトン

(5)　S1：ジエチルエーテル，S2：水

(6)　S1：水，S2：ジエチルエーテル

(7)　S1：エタノール，S2：ジエチルエーテル

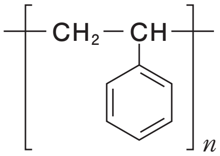
(8)　S1：ジエチルエーテル，S2：エタノール

コ　下線部③について，XとYの物質量が等しくない場合を考える。最初に存在していたXとYがもつカルボキシ基とアミノ基の総数をそれぞれN_x，N_yとする。ここで$N_x/N_y=r$（$0<r<1$）とする。カルボキシ基がすべて反応したとき，反応後の全分子数をN_xとrを用いて表せ。

サ　合成したナイロン66の重合度の平均値(平均重合度)は，(最初の全分子数)／(反応後の全分子数)で計算できるものとする。コの条件において，平均重合度を r を用いて表せ。

シ　コの条件において，カルボキシ基がすべて反応したときの平均重合度を200以上にしたい。そのためには，重合開始時において X の物質量に対する Y の物質量の過剰分を何％以下に抑える必要があるか。有効数字2桁で求めよ。

ス　P2の構造式を記せ。なお，ポリマーの構造式は以下の例にならって繰り返し単位を記すこと。



セ　空欄 a ， b にあてはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。

< Note >

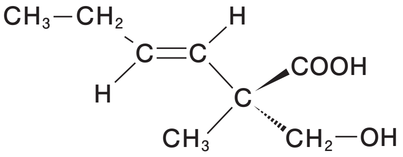
第 10 講　有機化学＋高分子化合物④

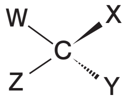
1　次の I の各問に答えよ。必要があれば原子量として以下の値を用いよ。

元素	H	C	O
原子量	1.0	12.0	16.0

I　次の文章を読み，問ア～キに答えよ。なお，構造式は例にならって解答せよ。

（構造式の例）





W，C，Zが紙面上にある場合，Xは紙面の手前に，Yは紙面の向こう側にある。

炭素，水素，および酸素のみからなり，互いに異性体である酢酸エステル A ～ L がある。

(1)　化合物 A について元素分析を行った結果，炭素 63.1%，水素 8.8% であった。

(2)　1 mol の化合物 A ～ K は触媒存在下，それぞれ 1 mol の重水素分子と過不足なく反応するが，化合物 L は同条件下，重水素分子と反応しない。A から生じた反応生成物の，A に対する質量増加率は 3.5% であった。なお，重水素の相対質量は 2.0 とする。

(3)　A ～ K を適当な条件で加水分解すると，A ～ E はアルコールを，F ～ H はアルデヒドを，そして，I ～ K はケトンを与える。F ～ K の加水分解では，途中に不安定なアルコール中間体を経て，アルデヒドまたはケトンに異性化するものとする。

(4)　B は不斉炭素原子を一個もつが，A および C ～ L は不斉炭素原子をもたない。

(5)　C と D は互いにシス・トランス異性体の関係にある。同様に，F と G，並びに J と K もシス・トランス異性体の関係にある。

(6)　E と H を触媒存在下，水素と反応させると，同一生成物が得られる。

(7)　L を加水分解して得られるアルコールを酸化するとケトンが得られる。

〔問〕

ア　化合物 A の組成式を求めよ。

イ　化合物 A の分子式を示せ。結果のみでなく答に至る過程も示せ。

ウ　化合物 B には互いに鏡像の関係にある異性体がある。それら 2 つの鏡像異性体（光学異性体）の構造式を示せ。

エ　化合物 C と D のうち，トランス異性体の構造式を示せ。

オ　化合物 H の構造式を示せ。

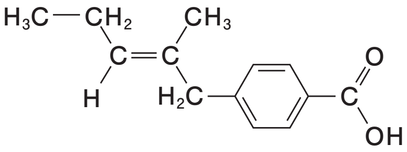
カ　化合物 I の構造式を示せ。

キ　化合物 L の構造式を示せ。

Ⅱ　次の文章を読み，問ク～セに答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。構造式は例にならって示せ。

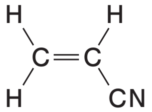
元　素	H	C	N	O
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0

（構造式の例）



有機化合物 A と B は，炭素，水素，酸素からなる同じ分子式で表され，ともに分子量 86.0 の炭素-炭素二重結合を一つもつエステルである。また，A および B には，ホルミル基（アルデヒド基：-CHO）が含まれていない。43.0mg の A を完全に燃焼させ，生じた物質を[a]の入った U 字管と[b]の入った U 字管へ順に通したところ，それぞれ 27.0mg の水と 88.0mg の二酸化炭素が吸収されていることがわかった。B を加水分解して得られた生成物の一つは，三つの炭素原子をもつカルボン酸であった。

次にアクリロニトリルと A を物質量の比 2：1 で混合したのち付加重合すると，完全に反応が進行し，高分子化合物 C が得られた。C の平均分子量は 9.60×10^4 であった。



アクリロニトリル

一方，B の付加重合により得られた高分子化合物の一部を架橋しエステル結合を加水分解したものは，①水を吸収・保持する性質を示した。

〔問〕

ク　[a]，[b]に当てはまる最も適切な化合物名をそれぞれ記せ。

ケ　A の分子式を答えよ。答えに至る過程も記せ。

コ　B の構造式を示せ。

サ　化合物 D は A および B と同じ分子式で表され，カルボキシ基をもつ。化合物 D の構造式として考えられるものをすべて示せ。

シ　A を加水分解すると化合物 E と F を生じ，そのうち不安定な F はすみやかに G へ変化した。化合物 E，F，G の構造式を示せ。

ス　高分子化合物 C の一分子あたりに平均して含まれる窒素原子の数を有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

セ　下線部①について，吸収した水を保持する理由を簡潔に説明せよ。

テキスト解答

※本書に収録された解答・解説はスタディサプリが独自に作成したものです。

第１講　解答

Ⅰ　ア　(1)　光を照射する　　(2)　ギ酸

イ　操作 x　$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow BaCO_3$

操作 z　$BaCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2O + CO_2$

ウ　操作 a　煮沸する

操作 b　硝酸を加えて加熱する

操作 c　アンモニア水を過剰に加える

エ　炎色：赤色　　元素：リチウム

オ　2.0×10^{-3} mol･L^{-1}　(過程は講義)

Ⅱ　カ　最大　化合物：HNO_3，N_2O_5など　　酸化数：＋5

最小　化合物：NH_3など　　酸化数：−3

キ　$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2$

ク　(論述は講義)

ケ　$KNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow HNO_3 + KHSO_4$　(理由は講義)

コ　発熱反応　(過程は講義)

第２講　解答

Ⅰ　ア　正極：$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

負極：$Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e^-$

イ　正極　(3)　　負極　(2)

ウ　(i)　酸素　　(ii)　1.0×10^{-3} mol　　(iii)　2.6×10^{-2} L　（過程は講義）

Ⅱ　エ　a：(a−2)　　b：(b−1)

オ　(3)

カ　4.0×10^{-1} mol

キ　$Q_1=\dfrac{25}{14P^2}$　　$K_P=\dfrac{49}{32P^2}$　（説明は講義）

第３講　解答

Ⅰ　**ア**　再結晶

イ　a：33　　温度：10℃

ウ　硫酸ナトリウム十水和物：61 g　　水：48 g　(過程は講義)

エ　発熱反応　(理由は講義)

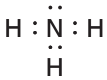
Ⅱ　**オ**　ヘキサンの分子間には，結合力の弱いファンデルワールス力のみが働くが，水は分子間に結合力の強い水素結合を形成しているため。

カ　78℃ (77℃でも可)

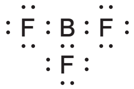
キ　2.3×10^{-2} mol　(過程は講義)

ク　(1)　(理由は講義)

第４講　解答

Ⅰ　ア　(1)　電子式：　　分子形状：三角すい

(2)　電子式： 　　分子形状：直線

(3)　電子式：　　分子形状：正三角形

イ　34%　（過程は講義）

ウ　窒素原子の結合に関与しない価電子が層上を移動しないため。

エ　(2), (5)

オ　温度が下がる理由：スズが凝固することで鉛の濃度が上昇し，それに伴い凝固点降下が進行するため。

溶かす鉛：69 g　（過程は講義）

Ⅱ　カ　a：金属結合　　b：低い　　c：原子半径

キ　反応式：$4KO_2 + 2CO_2 \longrightarrow 3O_2 + 2K_2CO_3$

O^{2-}に含まれる全電子数：17個

ク　陽イオン性が強い：ナトリウム　（理由は講義）

反応式：$NaH + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2$

ケ　Cs^+　（根拠は講義）

第５講　解答

Ⅰ　**ア**　a：ファンデルワールス　　b：二　　c：180　　d：分子量

　イ　昇華する温度：-79℃（-78℃も可）

　　CO_2の液体が生成する最低の圧力：5.1×10^5 Pa（5.2×10^5 Paも可）

　ウ　1.3 g

　エ　すべて昇華した温度：-70℃（前後は可）

　　容器内の圧力：2.8×10^5Pa

　オ　CO_2の圧力：1.2×10^5Pa　　溶解したCO_2：2.3×10^{-2} mol　（過程は講義）

Ⅱ　**カ**　e：$\dfrac{c\alpha^2}{1-\alpha}$　　f：$\sqrt{cK_a}$

　キ　pH＝2.8　（過程は講義）

　ク　pH＝4.6　（過程は講義）

　ケ　pH＝4.7　（過程は講義）

　コ　pH＝8.6　（過程は講義）

第６講　解答

Ⅰ　ア　$2CuSO_4 + 4KI \longrightarrow 2CuI + 2K_2SO_4 + I_2$

イ　CuO

ウ　酸化銅(Ⅱ)と酸化銅(Ⅰ)　(理由は講義)

エ　硝酸が酸化剤として働き，正確な滴定がおこなえないため。

オ　1.2×10^{-3}mol　(過程は講義)

カ　83%　(過程は講義)

Ⅱ　キ　$F_2 > O_2 > I_2 > S$

ク　フッ化水素は分子間に強い水素結合を形成するため。

ケ　$2F_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HF + O_2$

コ　$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$　(論述は講義)

サ　4個　(過程は講義)

シ　1.4×10^{-2} %　(過程は講義)

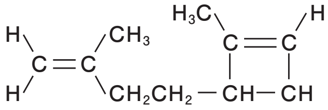
第７講　解答

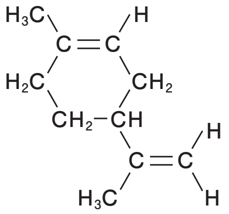
Ⅰ　ア　$C_{10}H_{16}$

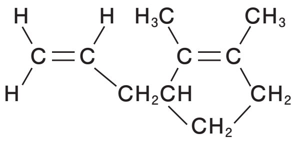
イ　炭素間二重結合２つまたは炭素間三重結合１つ

ウ　ⅰ：3　　ⅱ：4　　ⅲ：3　　ⅳ：3

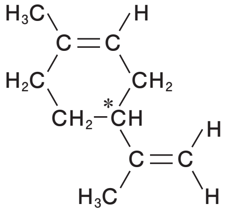
エ







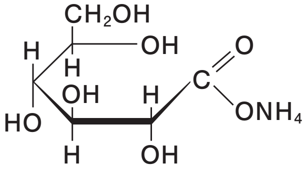
オ



Ⅱ　カ　(1)，(2)

キ　アルデヒド基をもつ鎖状分子の割合が小さく，反応速度が遅くなるため。

ク



ケ　(3)，(5)

コ　$(C_{30}H_{50}O_{25})_n + 2nH_2O \longrightarrow nC_{12}H_{22}O_{11} + nC_6H_{12}O_6 + (C_{12}H_{20}O_{10})_n$

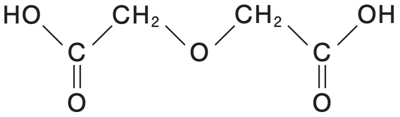
または $(C_{30}H_{50}O_{25})_n + 2nH_2O \longrightarrow nC_{12}H_{22}O_{11} + nC_6H_{12}O_6 + (C_6H_{10}O_5)_{2n}$

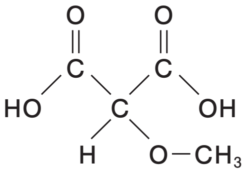
サ　4.3 g

シ　4つ

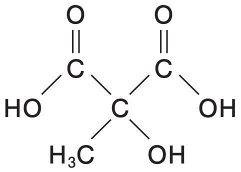
第8講　解答

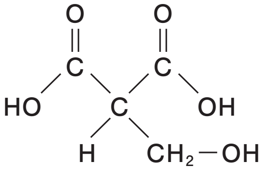
Ⅰ　ア



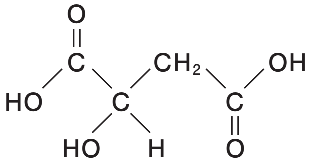


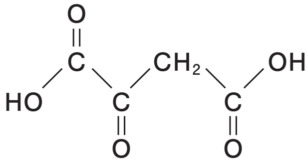
イ　下線部②　　　　　　　　（理由は講義）　下線部③　　　　　　　　（理由は講義）



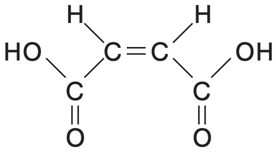


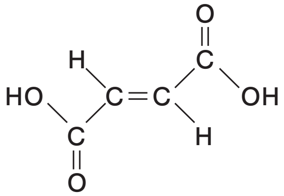
ウ　化合物A　　　　　　　　　　　　　　　　化合物B





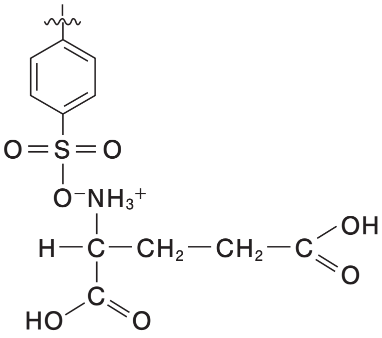
エ





Ⅱ　オ　等電点　カ　(4)

キ

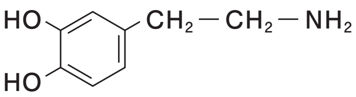


ク　三角フラスコB：H　　三角フラスコC：G

ケ　酵素E1：(5)　　酵素E3：(1)

コ　二酸化炭素

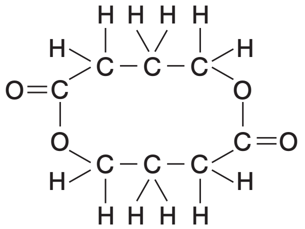
サ　化合物J　構造式：



第９講　解答

Ⅰ　ア　$C_4H_8O_3$

イ

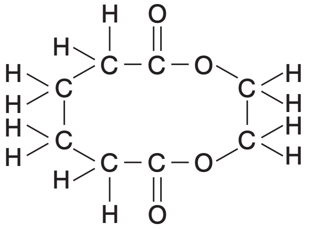


ウ

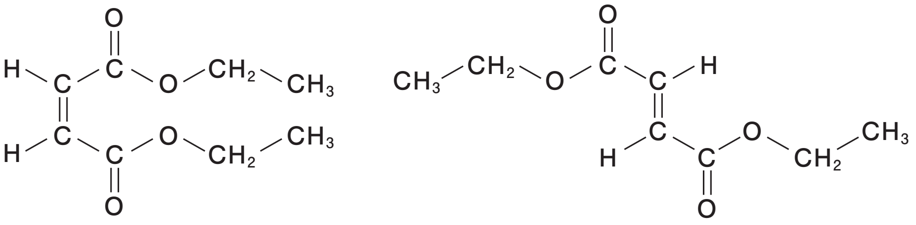
$$n\,HO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + n\,H_2N-(CH_2)_6-NH_2$$

$$\longrightarrow HO\!\left(\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH\right)_{n}\!H + (2n-1)H_2O$$

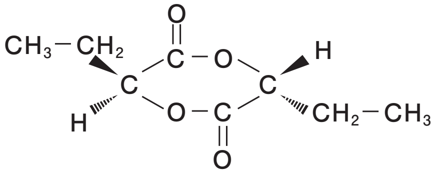
エ



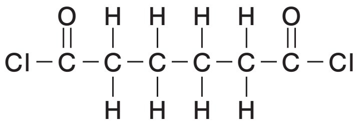
オ



カ



Ⅱ　キ



ク　(4)

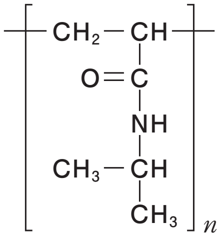
ケ　(1)

コ　$\dfrac{N_x}{2}\left(\dfrac{1}{r}-1\right)$

サ　$\dfrac{1+r}{1-r}$

シ　1.0%

ス



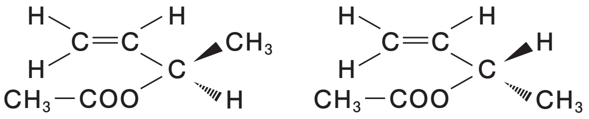
セ　a：アミド　　b：炭化水素（イソプロピル）

第 10 講　解答

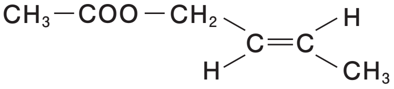
Ⅰ　ア　C_3H_5O

イ　$C_6H_{10}O_2$　（過程は講義）

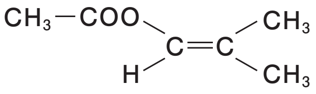
ウ



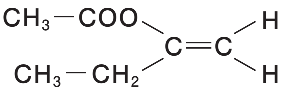
エ



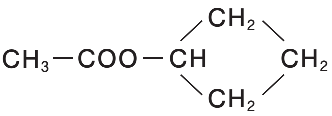
オ



カ



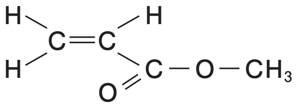
キ



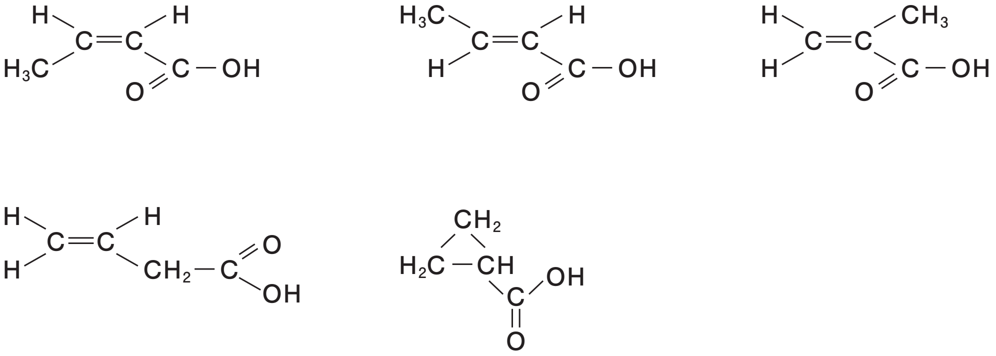
Ⅱ　ク　a：塩化カルシウム　　b：水酸化ナトリウムまたは酸化カルシウム

ケ　$C_4H_6O_2$　（過程は講義）

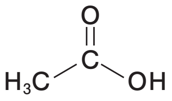
コ



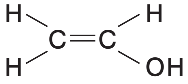
サ



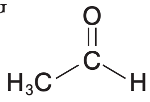
シ　E



F



G



ス　1.0×10^3個　（過程は講義）

セ　この高分子鎖に存在する多数のカルボキシ基に，水素結合で水分子が吸着されるため。

Ⓒ RECRUIT
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。